Nº d'Ordre : 2 787

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE
(SCIENCES)

en vue de l'obtention

du DOCTORAT de 3eme CYCLE

Spécialité :
Chimie de Coordination et Application des Complexes

PAR

Mohammed LOURDICHI

ETUDE DE LA REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ VIS-A-VIS DE L'ETHYLENE ET DES ALCYNES

Soutenue le 8 Juin 1983 devant la Commission d'Examen

MM.	R.	POILBLANC	Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse Directeur du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS.	**Président**
	J.M.	BASSET	Maître de Recherche au CNRS, Institut de Recherche sur la Catalyse, Lyon.	**Examinateurs**
	P.	MAZEROLLE	Directeur de Recherche au CNRS.	
	R.	MATHIEU	Maître de Recherche au CNRS.	

UNIV.
ILLINOIS
URBL.

N° d'Ordre : 2 [illegible]

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE
(SCIENCES)

en vue de l'obtention

DU DOCTORAT DE 3ème CYCLE

Spécialité :
Chimie de Coordination et Spectrochimie des Composés

par

Mohamed LOURIBICHI

ETUDE DE LA REACTIVITE DE $[Mo_2(OO)_n]^{2+}$ VIS-A-VIS DE L'ETHYLENE ET DES ALCYNES

Soutenue le 9 Juin 1981 devant la Commission d'Examen

MM.	R.	POILBLANC	Président
	J.M.	BASSET	Examinateurs
	F.	BAZIARD-LE	
	R.	BAYEREL	

Nº d'Ordre : 2 787

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

(SCIENCES)

en vue de l'obtention

du DOCTORAT de 3eme CYCLE

Spécialité :

Chimie de Coordination et Application des Complexes

PAR

Mohammed LOURDICHI

ETUDE DE LA REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ VIS-A-VIS DE L'ETHYLENE ET DES ALCYNES

Soutenue le 8 Juin 1983 devant la Commission d'Examen

MM.	R.	POILBLANC	Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse Directeur du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS.	**Président**
	J.M.	BASSET	Maître de Recherche au CNRS, Institut de Recherche sur la Catalyse, Lyon.	**Examinateurs**
	P.	MAZEROLLE	Directeur de Recherche au CNRS.	
	R.	MATHIEU	Maître de Recherche au CNRS.	

LOURDICHI (Mohammed) : Etude de la réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ vis-à-vis de l'éthylène et des alcynes.

Résumé : Après une courte mise au point dans un premier chapitre, sur la réactivité de $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$ et $H_2Os_3(CO)_{10}$ vis-à-vis de l'éthylène et des alcynes, la réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ vis-à-vis de l'éthylène est présentée dans le deuxième chapitre. Elle conduit au cluster $[Fe_3(CO)_9(\mu_3\text{-}COC_2H_5)]^-$ dont la réactivité vis-à-vis de CO, $P(C_6H_5)_3$, H^+ et H_2 a été étudiée. Au chapitre III, il est montré que les alcynes disubstitués donnent à température ordinaire les clusters $[Fe_3(CO)_{10}(\mu CRCRH)]^-$ qui à 70°C se transforment en $[HFe_3(CO)_9(\mu_3 RCCR)]^-$ et $[Fe_2(CO)_6(\mu CO)(\mu CRCRH)]^-$. Le chapitre IV met en évidence la réactivité particulière de CCH qui se rearrange à température ordinaire en ligand éthylidyne pour conduire à $[Fe_3(CO)_{10}\mu_3 CCH_3]^-$. Par chauffage le ligand éthylidyne est transformé en ligand vinylidène, cette transformation étant réversible par action de CO à pression atmosphérique. Le denier chapitre V est consacré à l'étude de la réactivité des réactifs électrophiles H^+, $C_2H_5^+$ et $(C_6H_5)_3C^+$ vis-à-vis de $[Fe_3(CO)_{10}\mu_3 CCH_3]^-$ et $[HFe_3(CO)_9\mu_3 CCH_2]^-$. De plus la réactivité de H_2 vis-à-vis des différents clusters synthétisés a été étudiée aux chapitres IV et V.

Mots-clés :

- Clusters trinucléaires anioniques du fer
- Activation de l'éthylène et des alcynes
- Ligands acyls, vinyls, vinylidènes, alkylidynes
- Réaction d'insertion
- Activation C-H

Date de soutenance :

8 juin 1983

Jury :

Président : R. POILBLANC

Membres : J.M. BASSET

P. MAZEROLLE

R. MATHIEU

UNIVERSITE PAUL SABATIER

PRESIDENCE

M. BANCEL ..... Président
M. MADAULE ..... Vice-Président - Sciences
.....

ORDRE DES SCIENCES

HONORARIAT

M. AGID ..... Professeur honoraire
M. BEDOS ..... Professeur honoraire
M. BLAIZOT ..... Doyen honoraire
M. CAPDECOMME .. Doyen honoraire, Recteur honoraire, Correspondant de l'Institut, Professeur honoraire
Mlle De FERRE ..... Professeur honoraire
M. DUPOUY ..... Membre de l'Institut, Doyen honoraire, Directeur honoraire du C.N.R.S. Professeur honoraire
M. DURAND Emile .. Doyen honoraire, Professeur honoraire
M. FERT ..... Professeur honoraire
M. GALLAIS ..... Professeur honoraire, Membre de l'Institut
M. LAFOURCADE .. Professeur honoraire
M. LESBRE ..... Professeur honoraire
M. MARGULIS ..... Professeur honoraire
M. MASDUPUY ..... Professeur honoraire
M. MATHIS ..... Doyen honoraire
M. MIGNONAC ..... Professeur honoraire
M. MORQUER ..... Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. ORLIAC ..... Professeur honoraire
M. PERRIER ..... Professeur honoraire
M. SECONDAT ..... Professeur honoraire
M. SERFATY ..... Professeur honoraire
M. TEISSIE-SOLIER . Professeur honoraire
M. TRICHE ..... Professeur honoraire

EMERITAT

M. AGID
M. CAPDECOMME
Mlle De FERRE
M. FERT
M. GALLAIS
M. LESBRE
M. ORLIAC
M. SERFATY

CORPS ENSEIGNANT

PROFESSEURS DE CLASSE EXCEPTIONNELLE ET DE 1ère CLASSE

M. HURON ..... Mathématiques Appliquées
M. LEDOUX ..... Zoologie Appliquée
M. MATHIS ..... Chimie
M. ANGELIER ..... Zoologie
M. FARRAN ..... Minéralogie et Géotechnique
M. LAUDET ..... Physique Théorique et Calcul Numérique
M. LAGASSE ..... Electrotechnique
M. BLANC ..... Physique Nucléaire
M. LEREDDE ..... Botanique
M. LELUBRE ..... Géologie
M. LALAGUE ..... Mathématiques Générales
M. BOUIGUE ..... Astronomie
M. ASSELINEAU .... Chimie Biologique
M. MAURET ..... Chimie Systématique
M. MONTANT ..... Cryptogamie
M. GAUTIER ..... Physique
M. CRUMEYROLLE . Mathématiques
M. GOURINARD .... Géologie
M. PULOU ..... Minéralogie
M. CAMBOU ..... Physique Spatiale
M. LACOSTE ..... Electrotechnique
M. THIBAULT ..... Mécanique Rationnelle et Appliquée
M. MASCART ..... Mathématiques
M. MEDIONI ..... Psychophysiologie
M. RAYNAUD P. .... Physiologie Animale
M. ZALTA ..... Chimie Biologique
M. SEVELY ..... Electrotechnique
M. POMMIEZ ..... Mathématiques
M. REY Paul ..... Biologie Végétale
M. COULOMB ..... Physique
M. TRINQUIER ..... Physique
M. MARONI ..... Chimie
M. BEETSCHEN .... Biologie Générale
M. DERACHE ..... Physiologie Animale
M. SATGE ..... Chimie Organique
M. LATTES ..... Chimie
M. VEDRENNE ..... Géophysique
M. DURAND-DELGA Géologie, Correspondant de l'Institut
M. CARRARA ..... Physique
M. MAHENC ..... Chimie
M. MIROUSE ..... Géologie
M. BITSCH ..... Zoologie
M. DEGEILH ..... Physique
M. MARTIN J.C. .... Génie Electrique
M. REY Gérard ..... Génie Electrique
M. SICARD ..... Biologie Générale
M. SOUQUET ..... Géologie
M. TOUZE ..... Physiologie Végétale
M. FRASNAY ..... Mathématiques (Algèbre et Combinatoire)
M. CASSAGNAU .... Zoologie
M. CAUSSINUS ..... Mathématiques Appliquées (Statistiques Appliquées)
M. PESCIA ..... Physique
M. PICCA ..... Physique de l'Atmosphère
M. BAUDIERE ..... Botanique Fondamentale et Pyrénéenne
M. BARRANS ..... Chimie Physique Organique
M. POILBLANC ..... Chimie Minérale
M. PERENNOU ..... Informatique
M. ATTEIA ..... Mathématiques
M. CASTAN ..... Informatique
M. COLLETTE ..... Physique
M. REME ..... Mesures Physiques
M. CUPPENS ..... Mathématiques
M. BAUDRAS ..... Chimie Biologique
M. BEAUFILS ..... Informatique
M. CALVET ..... Mécanique des Fluides
M. LETAC ..... Mathématiques
M. BOUDET ..... Physiologie Végétale

PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

M. MERIC	Mathématiques Appliquees
Mme LECAL	Zoologie
M. PILOD	Physique
M. LARROQUE	Physique
Mme LAUDET LAPEYRE	Mathématiques - Informatique
M. BERTRAND	Chimie
M. DESQ	Mathématiques
M. ROCARD	Electronique
M. GUERIN	Mathématiques
M. SCHNEIDER	Biologie Cellulaire
M. de LOTH	Chimie Physique
M. SAPORTE	Physique
M. THENOZ	Génie Civil
M. DURAND Ph.	Physique
M. FONTAN	Physique Nucléaire
M. PAGANI	Physique
M. BERTHELEMY	Zoologie
M. TERJANIAN	Mathématiques
M. MORUCCI	Génie Biologique et Médical
M. SOTIROPOULOS	Chimie Organique
M. VERDIER	Physique
M. ETTINGER	Mathématiques
M. BONNET Louis	Biologie
M. JOSSERAND	Mesures Physiques
M. ROUTIE	Génie Chimique
M. COTTU	Génie Mécanique
M. HURAUX	Physique
Mme GERVAIS	Chimie Inorganique
M. BANCEL	Mathématiques
M. LOUARN	Génétique
M. HERAULT	Chimie
M. GRANDET	Génie Civil
Mlle BARBANCE	Mathématiques
M. GILLY	Génie Mécanique
M. MARAL	Mesures Physiques
M. LEGRAND	Génie Civil
M. ABATUT	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MAUSS	Mécanique
M. BETOURNE	Informatique
M. CAMPAN	Psychophysiologie
M. CLERC	Mécanique
M. GRIFONE	Mathématiques
M. COUOT	Mathématiques, Analyse Numérique
M. NGUYEN THANH VAN	Mathématiques
M. TRAVERSE	Problèmes Chimiques de l'Energie
M. ALRAN	Génie Chimique
M. REY J.	Géologie Sédimentaire et Paléontologie
M. DARTIGUENAVE	Chimie Minérale Moléculaire
M. PRADINES	Mathématiques
M. GALINIER	Informatique
M. VIGNOLLE	Informatique
M. DEPARIS	Embryologie
M. CAVALIE	Physiologie Végétale
M. MASSOL	Chimie des Composés Organiques et Organominéraux d'intérêt biologique
M. HARTMANN	Mécanique
M. ROUSSET	Chimie Appliquée (Matériaux)
M. HOLLANDE	Biologie Cellulaire
M. DUGAS	Physique des Energies Nouvelles
M. BENOIT-CATTIN	Physique
M. COMTAT	Chimie Appliquée
M. LANEELLE	Biochimie
M. LUGUET	Informatique Fondamentale et Appliquée
M. BONNET J.J.	Chimie Minérale
M. PERAMI	Minéralogie et Matériaux
M. AUDOUNET	Mathématiques
M. PERIE	Chimie Organique
M. AMBID	Physiologie
M. AURIOL	Biologie
M. COURVOISIER	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FORTUNE	Géologie
Mlle RIVIERE	Chimie
M. TIRABY	Biologie
M. BARONNET	Thermodynamique Energétique
M. COMBES	Génie Electrique
M. DUBAC	Mesures Physiques
M. GUMOWSKI	Mécanique
M. RAUGI	Mathématiques
M. HERIART-URRUTY	Mathématiques
M. BALLADORE	Electronique et Electrotechnique
M. HARAN	Chimie Minérale
M. RENUCCI	Physique du Solide et Cristallographie
Mme VAUCLAIR	Astronomie, Physique Spatiale, Géophysique
M. COLOMBEL	Zoologie et Ecologie
M. DURRIEU	Biologie
M. SAINT-MARC	Mesures Physiques
M. ROQUES	Génie Mécanique
M. CORDIER	Génie Mécanique
M. JOFFROY	Génie Electrique

PROFESSEURS ASSOCIES

M. COLLINS	Génie Mécanique
M. WALLACE	Physique

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

DIRECTEURS DE RECHERCHE

M. ESTEVE Daniel
M. GALY Jean
M. GIRALT Georges
M. LABARRE Jean-François
M. LAURENT Jean-Pierre
M. LEGRIS
M. MARTINOT Henri
M. MAZEROLLES
M. PRADAL
M. WOLF Robert

MAITRES DE RECHERCHE

M. AGUILAR-MARTIN José
Mme ASSELINEAU Cécile
M. AYROLES René
M. AZEMA Pierre
Mme BENAZETH Nicole
M. BUXO Jean
Mme DARTIGUENAVE M.
Mme DUPRAT Anne-Marie
M. HAWKES Peter
M. HOUALLA Doureid
M. JEREBZOFF
M. MALRIEU J.P.
Mme MARONI Yvette
Mme MATHIS
M. MUNOZ Aurélio
M. NAVECH
M. PRAJOUX Roland
M. SEVELY Jean
M. VACQUIE Serge

CORPS DES OBSERVATOIRES ASTRONOMIQUES ET INSTITUTS DE PHYSIQUE DU GLOBE

Mme ANDRILLAT Y.	Astronome titulaire
M. AZZOPARDI M.	Astronome adjoint
M. COUPINOT G.	Astronome adjoint
M. LEROY J.L.	Astronome adjoint
M. MIANES	Astronome adjoint
M. MULLER R.	Astronome adjoint
M. PEDOUSSAUT A.	Astronome adjoint
M. QUERCI F.	Astronome adjoint
M. ROBLEY R.	Physicien titulaire
M. ROZELOT J.P.	Physicien adjoint
M. SAISSAC J.	Physicien titulaire
M. ZAHN J.P.	Astronome titulaire

ADMINISTRATION

M. PRINEAU — Secrétaire Général de l'Université

Je remercie Monsieur le professeur R. POILBLANC, Directeur du laboratoire de chimie de coordination, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur R. MATHIEU, Maître de recherche au CNRS, qui a assuré de près la direction scientifique de cette thèse. Tout au long de cette étude ses conseils avisés, tant au point de vue théorique qu'expérimental, m'ont aidé à mener à bien ce travail.

Monsieur P. MAZEROLLE, Directeur de recherche au CNRS, a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail et de siéger à ce jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur J.M. BASSET, Maître de recherche au CNRS à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Lyon, d'avoir bien voulu se déplacer à Toulouse pour siéger au jury de ma thèse.

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, la chimie des clusters a pris une extension considérable. Deux raisons principales sont à l'origine de ce développement :

D'une part il était permis d'espérer que l'association de plusieurs centres métalliques pourrait conduire, au niveau de la catalyse homogène, à la découverte de nouveaux catalyseurs, possédant des propriétés différentes des catalyseurs monométalliques. En effet, cette association de plusieurs centres métalliques voisins pourrait conduire à une réactivité proche des catalyseurs hétérogènes. De plus, la nature moléculaire de ces clusters devrait apporter une sélectivité proche de celle observée en catalyse homogène pour les complexes mononucléaires.

D'autre part, on pouvait aussi penser que les clusters seraient des modèles de réaction de molécules organiques sur les surfaces métalliques, avec l'avantage d'une étude plus facile par les techniques classiques, des phénomènes observés.

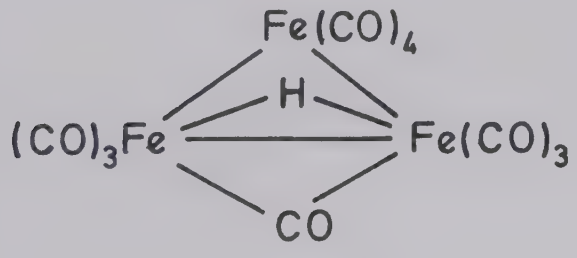
Au stade actuel des connaissances dans ces domaines, il faut reconnaître que seul le deuxième point a plus particulièrement répondu aux espérances.

En effet, au niveau des propriétés catalytiques, il est très vite apparu qu'on ne pouvait éviter la fragmentation des clusters en espèces mononucléaires. A ce jour seule la synthèse d'éthylène glycol à partir d'un mélange CO + H_2 et en présence de clusters du rhodium, semble attribuable à une catalyse par cluster. Bien que cela n'ait pu être démontré de façon non ambiguë, il faut noter qu' une telle synthèse

d'éthylène glycol n'a pu être effectuée à partir des catalyseurs mononucléaires.
Des efforts actuellement sont faits pour essayer de stabiliser ces entités polymétalliques en particulier par l'emploi des ligands assembleurs, mais ces derniers doivent éviter une trop grande stabilisation, empêchant toute réactivité ultérieure.
Le deuxième développement de la chimie des clusters que l'on peut appeler celui des complexes modèles de réaction sur les surfaces métalliques, a pour sa part permis une meilleure connaissance des réactions possibles lors de l'interaction d'une molécule organique avec une surface métallique.

Il faut toutefois noter que la majorité des résultats ont été obtenus avec des clusters issus de métaux des 2ème et 3ème périodes et ce pour la raison essentielle que les liaisons métal-métal sont d'autant plus stables que l'on passe de la 1ère à la 3ème période.

Au cours de ce travail, nous nous sommes pour notre part, proposés d'examiner le comportement de clusters de la première période. Notre choix s'est arrêté sur $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ dont la structure est schématisée ci-dessous.



En effet à nos yeux ce cluster présentait l'avantage de posséder un ligand hydrure et donc une possibilité potentielle de réactivité vis-à-vis d'hydrocarbures insaturés. De plus, l'existence d'une charge négative non localisée pouvait laisser espérer une certaine stabilisation de l'édifice trinucléaire.

Les résultats obtenus et que nous allons présenter dans ce mémoire, montrent que le comportement de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ vis-à-vis de l'éthylène et des alcynes a parfaitement répondu à nos espérances.

Nous exposerons donc, après une courte mise au point sur la réactivité des clusters du ruthenium et de l'osmium vis-à-vis des alcènes et des alcynes, les résultats obtenus lors de l'étude de la réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ vis-à-vis :

- de l'éthylène
- des alcynes secondaires
- de l'acétylène et du phénylacétylène.

Enfin, compte tenu de la préoccupation qui sous-tend ce travail, à savoir les clusters comme modèles de réactivité d'une surface métallique, nous avons examiné dans la plupart des cas la réactivité des complexes isolés avec l'hydrogène moléculaire.

° ° °

C H A P I T R E I

REACTIVITE DES CLUSTERS TRINUCLEAIRES DU RUTHENIUM ET DE L'OSMIUM, VIS-A-VIS DE L'ETHYLENE ET DES ALCYNES

(MISE AU POINT)

Pages

I.1. - REACTIVITE DES CLUSTERS TRINUCLEAIRES DU RUTHENIUM ET DE L'OSMIUM VIS-A-VIS DE L'ETHYLENE - 7

I.1.a. Cas de $Ru_3(CO)_{12}$ et $Os_3(CO)_{12}$ 7

I.1.b. Cas de $H_2Os_3(CO)_{10}$ 9

I.2. - REACTIVITE DES CLUSTERS TRINUCLEAIRES DU RUTHENIUM ET DE L'OSMIUM VIS-A-VIS DES ALCYNES - 10

I.2.a. Réactivité de $H_2Os_3(CO)_{10}$ vis-à-vis des alcynes disubstitués R_1CCR_2 10

I.2.b. Réactivité de $H_2Os_3(CO)_{10}$ vis-à-vis des alcynes monosubstitués RCCH 12

I.2.c. Réactivité de $H_2Os_3(CO)_{10}$ vis-à-vis de l'acétylène 14

Ce chapitre ne prétend pas être une revue exhaustive du domaine de l'étude de la réactivité des molécules organiques vis-à-vis des clusters. En effet, de nombreuses mise au point parues ces dernières années couvrent ce domaine, certaines anciennes, centrées sur les complexes du fer avec les alcynes (1) (2), d'autres plus récentes et couvrant des domaines plus larges (3-6).

Nous nous limiterons aux résultats en relations directes avec le travail développé dans ce mémoire et donc aux études portant sur les interactions des clusters trinucléaires de Ru et Os avec l'éthylène et les alcynes.

I.1. - REACTIVITE DES CLUSTERS TRINUCLEAIRES DU RUTHENIUM ET DE L'OSMIUM VIS-A-VIS DE L'ETHYLENE -

I.1.a. Cas de $Ru_3(CO)_{12}$ et $Os_3(CO)_{12}$

Nous présentons dans la figure I.1 un résumé des résultats obtenus lors de l'action de l'éthylène sur les clusters $Ru_3(CO)_{12}$ et $Os_3(CO)_{12}$.

Nous voyons que les produits de la réaction résultent du transfert de deux hydrogènes de l'éthylène sur le cluster avec la formation concomitante de deux liaisons σ M-C. Le groupement C_2H_2 restant est un ligand vinylidène μ_3 lié.

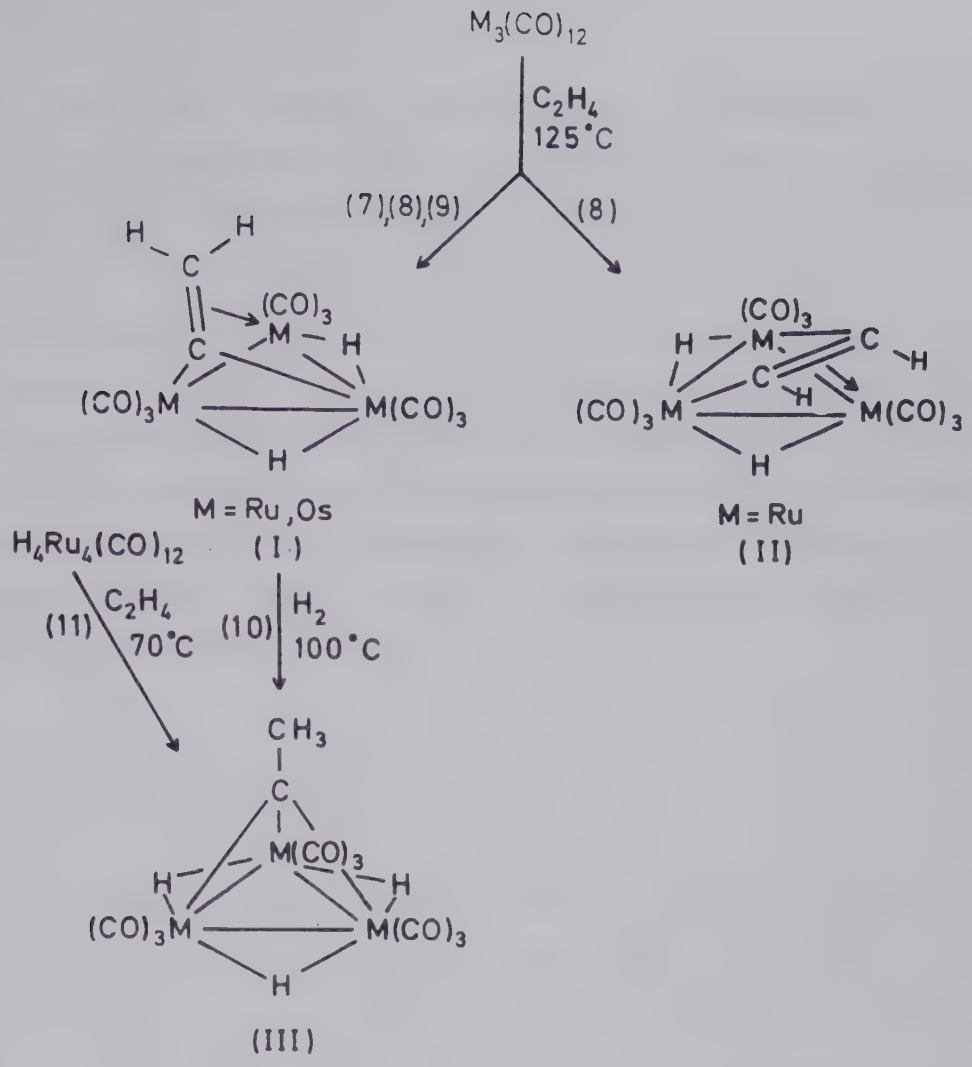


Figure I-1

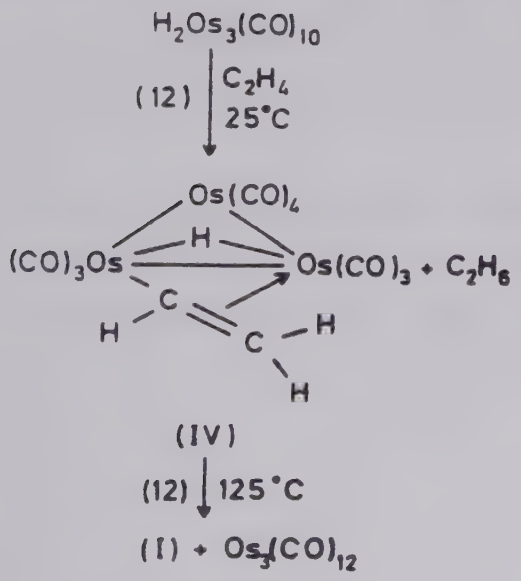


Figure I-2

On isole aussi une forme correspondant à un groupement acétylène μ_3 lié, mais seulement dans le cas du complexe du ruthenium(8). La structure du complexe (I) a été confirmée par diffraction des rayons X(9).

L'étude de la réactivité de (I) vis-à-vis de l'hydrogène moléculaire à 100°C, montre sa conversion en complexe (III) dans lequel le ligand vinylidène est transformé en ligand éthylidyne μ_3 lié et où trois hydrogènes pontent les atomes d'osmium (10). On peut noter qu'un complexe similaire peut être obtenu directement dans le cas du ruthenium par action de l'éthylène sur $H_4Ru_4(CO)_{12}$ (11).

I.1.b. Cas de $H_2Os_3(CO)_{10}$

Du fait de son insaturation le cluster $H_2Os_3(CO)_{10}$ est beaucoup plus réactif que $Os_3(CO)_{12}$. Ainsi il réagit à température ordinaire avec l'éthylène pour donner le complexe (IV) et de l'éthane (12) (Figure I.2). Ceci suggère que la première étape est l'hydrogénation de l'éthylène en éthane et qu'une deuxième molécule d'éthylène réagit avec l'intermédiaire $Os_3(CO)_{10}$ pour conduire à (IV).

La molécule (IV) résulte formellement pour l'éthylène de la coupure d'une liaison C-H et de la formation d'un groupement vinyl σ - πlié. Cette structure a été confirmée par diffraction des rayons X et des neutrons (13).

Il a de plus été montré que (IV) se transforme en (I) par chauffage et (IV) semble donc raisonnablement l'intermédiaire dans la formation de (I) à partir de $Os_3(CO)_{12}$ (12).

I.2. - REACTIVITE DES CLUSTERS TRINUCLEAIRES DU RUTHENIUM ET DE L'OSMIUM VIS-A-VIS DES ALCYNES -

Les alcynes avec les clusters $Ru_3(CO)_{12}$ et $Os_3(CO)_{12}$ conduisent en général à des mélanges complexes résultant de l'insertion de plusieurs molécules d'alcynes dans le cluster. Ce domaine ne sera pas envisagé ici. Il est analysé dans les références (3) (4) (6).

Par contre, la réaction de quantités stoechiométriques d'alcynes avec $H_2Os_3(CO)_{10}$ a été très étudiée et nous allons donc résumer les résultats observés qui sont en relation directe avec la chimie de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ que nous avons développée.

I.2.a. Réactivité de $H_2Os_3(CO)_{10}$ vis-à-vis des alcynes disubstitués R_1CCR_2

Les résultats observés sont rassemblés dans la figure I.3.

Nous voyons que $H_2Os_3(CO)_{10}$ réagit dans des conditions particulièrement douces pour donner des complexes dont la structure dépend de la nature des substituants R_1 et R_2 (14) (15).
Si $R_1 = R_2 = C_6H_5$ ou $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$, on peut isoler un complexe vinylique (I) résultant de l'insertion de l'alcyne dans une liaison Os - H. La structure de ce complexe a été confirmée par diffraction des rayons X dans le cas où $R_1 = R_2 = C_6H_5$ (17).
Si $R_1 = R_2 = CH_3$, on obtient un complexe $Os_3(CO)_{10}R_1CCR_2$ (II)

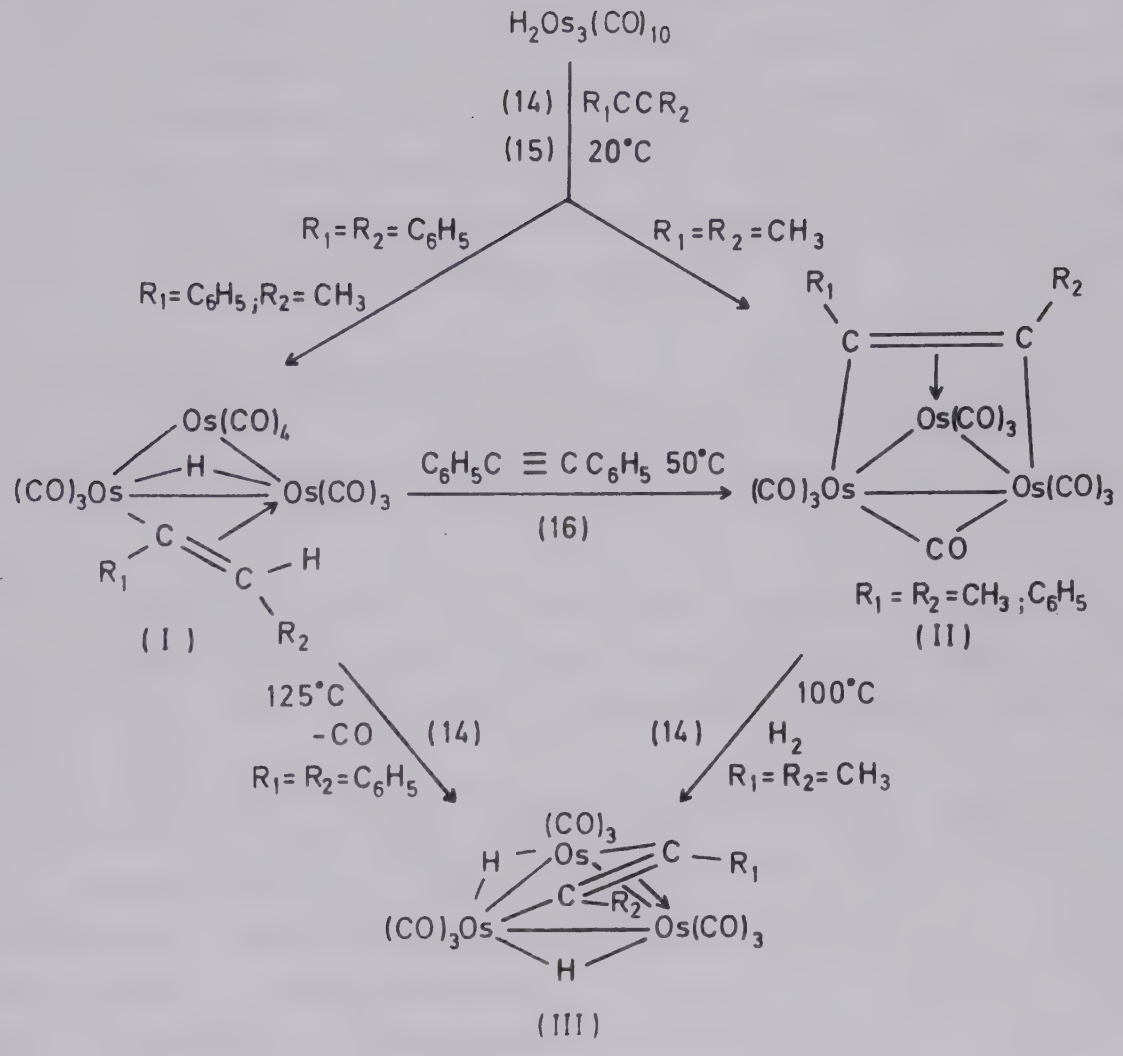

H2Os3(CO)10
(14) R1CCR2
(15) 20°C
R1=R2=C6H5
R1=R2=CH3
R1=C6H5;R2=CH3
Os(CO)4
H
(CO)3Os
Os(CO)3
C
R1
C
H
R2
(I)
C6H5C ≡ CC6H5 50°C
(16)
R1
R2
C
C
Os(CO)3
(CO)3Os
Os(CO)3
CO
R1=R2=CH3;C6H5
(II)
125°C
-CO
(14)
R1=R2=C6H5
(14)
100°C
H2
R1=R2=CH3
(CO)3
H
Os
C
R1
C
R2
(CO)3Os
Os(CO)3
H
(III)

Figure I-3

dans lequel l'alcyne est μ_3 lié (14). La formation de ce complexe (II) peut être justifiée par le fait qu'une molécule d'alcyne est hydrogenée en alcène et que l'intermédiaire $Os_3(CO)_{10}$ formé (intermédiaire aussi invoqué dans le cas de l'action de l'éthylène) réagit avec une deuxième molécule R_1CCR_2. Ceci a été vérifié par l'action d'un excès de $C_6H_5CCC_6H_5$ sur (I) qui conduit à un complexe de structure (II) et à la formation de stilbène (16). Le complexe (II) réagit avec l'hydrogène moléculaire pour conduire à (III) dans lequel l'alcyne a la même configuration que dans le produit de départ (II). On note aussi que (I) peut conduire à (III) par activation thermique d'une liaison C-H.

I.2.b. Réactivité de $H_2Os_3(CO)_{10}$ vis-à-vis des alcynes monosubstitués RCCH

Dans la figure I.4, nous avons présenté un schéma global concernant la réactivité de $H_2Os_3(CO)_{10}$ avec le méthyl et le phénylacétylène, ainsi que le comportement thermique des produits obtenus.

Nous voyons que même s'il apparaît des analogies avec la réactivité des complexes disubstitués (formation de (I) et (II)), la présence d'un groupement C-H dans l'alcyne est à l'origine de nouveaux complexes résultant de la coupure de cette liaison. Ainsi, avec le phénylacétylène, un sous produit de la réaction est le complexe (V) résultant de la coupure de la liaison C-H et formation d'un ligand phénylacétylure μ_2 lié (14).

De même, par chauffage de (I) à 125°C on retrouve un complexe de type (III) pour R = CH_3 et un nouveau type de dérivé est isolé (IV) avec le ligand CCHR μ_3 lié.

De plus, le chauffage de (II) à 100°C conduit à un complexe contenant le ligand méthylacétylure μ_3 lié (14)(15).

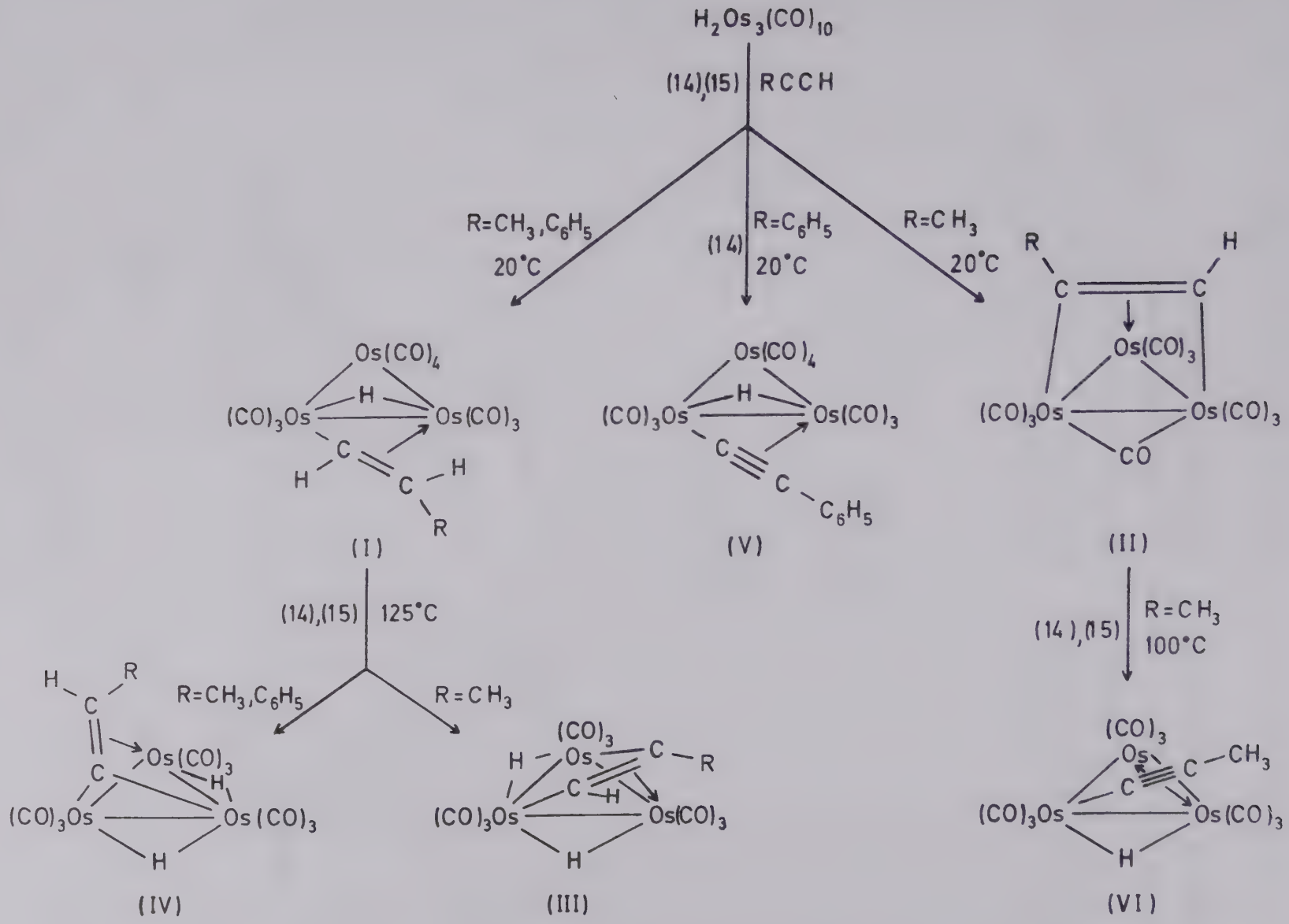

H2Os3(CO)10
(14),(15) RCCH
R=CH3,C6H5
20°C
(14) R=C6H5
20°C
R=CH3
20°C
(I)
(V)
(II)
(14),(15) 125°C
R=CH3,C6H5
R=CH3
(14),(15) R=CH3
100°C
(IV)
(III)
(VI)

Figure I-4

I.2.c. Réactivité de $H_2Os_3(CO)_{10}$ vis-à-vis de l'acétylène

L'examen de la figure I.5 montre que le produit de la réaction à température ordinaire est le même que celui résultant de l'action de l'éthylène sur $H_2Os_3(CO)_{10}$ (14).
Par chauffage de ce complexe en présence d'acétylène, il est possible d'isoler le complexe (II) contenant l'acétylène μ_3 lié (14).

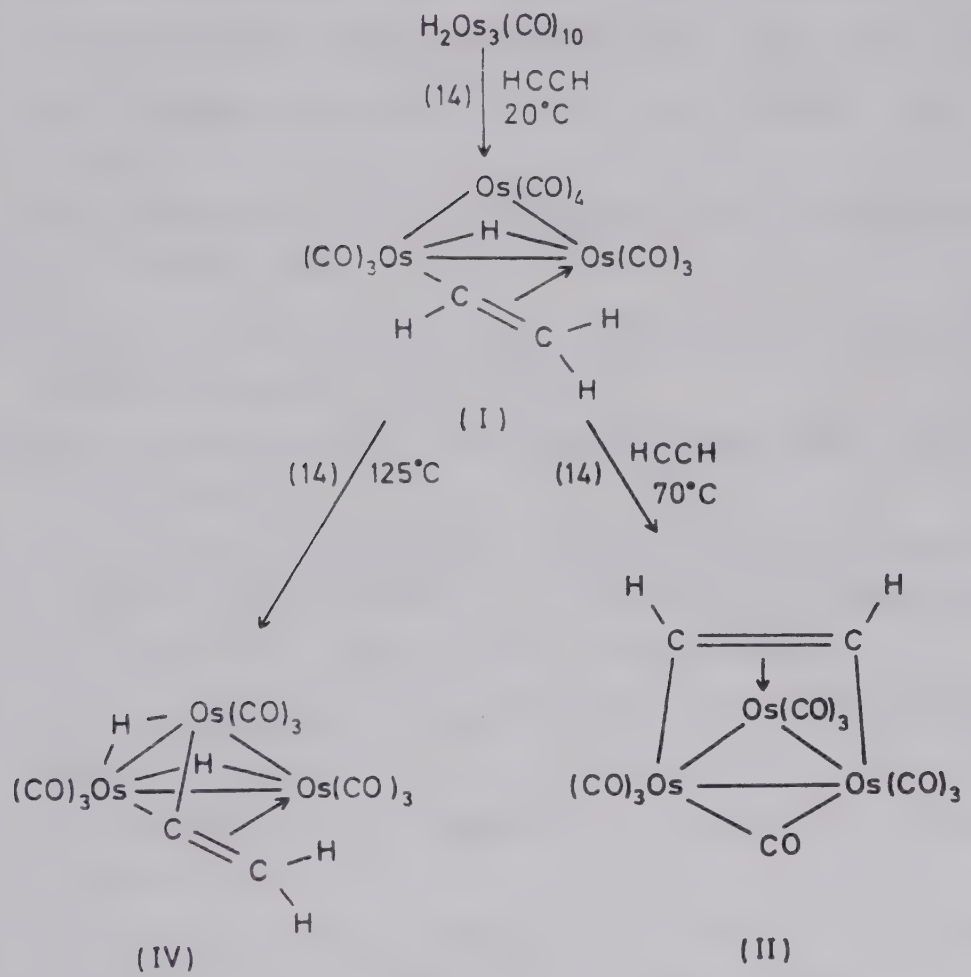


Figure I-5

BIBLIOGRAPHIE

1. *F.L. Bowden et A.B.P. Lever, Organometal. Chem. Rev. 3, (1968), 227.*

2. *R.B. King, Prog. Inorg. Chem., 15, (1972), 287.*

3. *H. Vahrenkamp, Structure and Bondiny, Vol. 32, (1977), 1.*

4. *A.P. Humphries et H.D. Kaesz, Prog. Inorg. Chem., 25, (1979), 146.*

5. *W.L. Gladfelter et G.L. Geoffroy, Adv. organometal. Chem., 18, (1980), 207.*

6. *B.F.G. Johnson et J. Lewis, Adv. Inorg. Chem. et Radiochem., 24, (1981), 225.*

7. *A.J. Deeming et M. Underhill, J. Organomet. Chem., 42, (1972), C60.*

8. *A.J.Deeming, S. Hasso, M. Underhill, A.J. Canty, B.F.G. Johnson, W.G. Jackson, J. Lewis et T.W. Matheson, J. Chem. Soc., Chem. Com., (1974), 807.*

9. *A.J. Deeming et M. Underhill, J. Chem. Soc. Dalton, (1974), 1415.*

10. *A.J. Deeming et M. Underhill, J. Chem. Soc., Chem. Com., (1973), 277.*

11. *A.J. Canty, B.F.G. Johnson, J. Lewis et J.R. Norton, J. Chem., Soc., Chem. Com., (1972), 1331.*

12. *J.B. Keister et J.R. Shapley, J. Organomet. Chem, 85, (1975), C29.*

13. *A.G. Orpen, D. Pippard, G.M. Sheldrick et K.D. Rouse, Acta. Cryst. B 34, (1978), 2466.*

14. A.J. Deeming, S. Hasso et M. Underhill, J. Chem. Soc. Dalton, (1975), 1614.

15. W.G. Jackson, B.F.G. Johnson, J.W. Kelland, J. Lewis et K.T. Schorpp, J. Organomet. Chem., 87 (1975), C27.

16. M. Tachikawa, J.R. Shapley et C.G. Pierpont, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975), 7172.

17. A.D. Clauss, M. Tachikawa, J.R. Shapley et C.G. Pierpont, Inorg. Chem., 20, (1981), 1528.

CHAPITRE II

REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ VIS-A-VIS DE L'ETHYLENE

REACTIVITE DU PRODUIT OBTENU VIS A VIS DE CO, $P(C_6H_5)_3$, H_2 et H^+

Pages

II.1. - REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ AVEC L'ETHYLENE 19

II.2. - DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPLEXE $[Fe_3(CO)_{10}C_2H_5][P(C_6H_5)_4]$: 1 21

II.3. - REACTIVITE DE 1 AVEC LE MONOXYDE DE CARBONE 30

II.4. - ETUDE DE L'ACTION DE LA TRIPHENYLPHOSPHINE SUR 1 32

II.5. - REACTIVITE DE 1 AVEC L'HYDROGENE MOLECULAIRE 33

II.6. - REACTIVITE DE 1 VIS A VIS DU PROTON 33

II.7. - PARTIE EXPERIMENTALE 36

- Bibliographie 39

II.1. - REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ AVEC L'ETHYLENE -

Le complexe $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ réagit à température ambiante avec l'éthylène sous pression atmosphérique en donnant après une semaine de réaction, un produit de couleur noire 1. La vitesse de la réaction augmente avec la pression d'éthylène : le produit 1 peut être obtenu après deux jours de réaction, sous une pression de 5 atmosphères d'éthylène et à température ordinaire.

Identification spectrographique et détermination structurale du complexe 1.

Les données spectrographiques infrarouge du produit 1 dans la région des fréquences de vibrations des CO, présentent seulement des bandes d'absorption caractéristiques de carbonyles terminaux (Tableau II-1). La RMN du proton est en accord avec la présence d'un groupement éthyl. On note les pics suivants :

- un multiplet d'intensité 20 à 8 ppm pour le groupement $[P(C_6H_5)_4]^+$
- un quadruplet d'intensité 2 à 2,85 ppm, de constante de couplage J = 7 Hz
- un triplet d'intensité 3 à 1,23 ppm, de constante de couplage J = 7 Hz.

D'autre part, l'analyse pondérale est en accord avec la conservation de la structure trinucléaire et la formule proposée pour 1 est $[Fe_3(CO)_{10}C_2H_5][P(C_6H_5)_4]$.
Pour connaître mieux la répartition des ligands carbonyles et éthyl dans le cluster 1, nous avons eu recours à la RMN du ^{13}C.

Cette dernière, d'une part confirme la présence du groupement éthyl et, d'autre part dans la région des carbonyles montre la présence de trois pics : deux à 215,8 et 213 ppm qui sont caractéristiques des carbonyles terminaux et un à 240 ppm.Ce dernier se trouve dans le domaine de résonance des CO ponts, or en infrarouge on note l'absence de ce type de groupement dans le complexe 1 . Pour préciser la nature de ce type de groupement carbonyle, nous avons donc entrepris une étude par diffraction des rayons X du complexe 1.

Composés	IR (νCO) cm^{-1} (a)	RMN (δ : ppm/TMS) (b) ^1H	^{13}C
1	2040 f, 1977 F, 1947 m 1930 ep	CH_2 : 2,85 (q).J = 7 Hz CH_3 : 1,23 (t).J = 7 Hz	CO : 215,8 ; 213 CO C_2H_5 : 240 CH_2 : 50,4 CH_3 : 13,6
2	2000 m, 1912 F, 1855 F 1885 F, 1605 m	CH_2 : 2,93 (q). J=7,5Hz CH_3 : 0,80 (t). J=7,5Hz	-
3	2093 m, 2055 F, 2030 F 2018 F, 2010 m, 2001 m 1995 m, 1982 f, 1961 f	CH_2 : 2,79 (q). J=7,3Hz CH_3 : 1,07 (t). J=7,3Hz H : - 34,70(s)	CO : 207,4 ; 207 CO C_2H_5 : 247,5 CH_2 : 50,2 CH_3 : 13,7

(a) en solution dans CH_2Cl_2, sauf 3 en solution dans l'hexadécane

(b) en solution dans CD_2Cl_2, sauf 3 en solution dans C_6D_6

Tableau II.1. Données spectrographiques infrarouge et RMN des produits 1, 2 et 3

Composés	Couleur	PF (°C)	R(a)	Analyses pondérales (b)		
				C %	H %	Fe %
1	noir	120	80	(34,84)	(3,08)	(30,49)
				34,56	3,07	30,64
2	jaune	64	60	(65,95)	(4,43)	(9,93)
				65,55	4,45	10,41
3	noir	82	30	(30,17)	(1,26)	(35,07)
				30,19	1,39	-

(a) R = rendement ; (b) les valeurs théoriques sont mises entre parenthèses.

Tableau II.2. Données physiques des produits 1, 2 et 3

II.2. - DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPLEXE $[Fe_3(CO)_{10}C_2H_5]$ $[P(C_6H_5)_4]$ -

La structure moléculaire du complexe 1 a été déterminée au laboratoire de chimie de coordination par R. Pince en collaboration avec Mlle Dahan.

L'échantillon fourni pour cette étude a été préparé en cristallisant le complexe 1 dans le mélange de solvants : dichlorométhane-éther (20/80). Le cristal sélectionné se présente sous forme d'un parallélépipède de couleur noire.

La molécule cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C2/c avec les paramètres suivants :

$a = 18,813\ (3)\ \mathring{A}$

$b = 17,641\ (4)\ \mathring{A}$ $\quad \beta = 106,34(2)^\circ$; $Z = 8$; $V = 7181,9\ \mathring{A}$

$c = 22,551\ (4)\ \mathring{A}$

L'affinement des données conduit à des facteurs R = 0,054 et Rw = 0,060. La densité calculée pour huit motifs par maille est 1,508, valeur proche à celle trouvée expérimentalement et obtenue par flottation dans une solution acqueuse de chlorure de zinc (1,54).

Une vue perspective de la géométrie de la molécule est présentée dans la figure II.1. Elle montre que le complexe 1 renferme un groupement acyl COC_2H_5 μ_3 lié. Le pic observé en RMN de ^{13}C à 240 ppm est donc dû à la présence de ce groupement acyl. Il faut noter que ce type de groupement a été rencontré dans deux cas:

- Dans le cas d'un complexe trinucléaire du fer $[Fe_3(CO)_9 \mu_3COCH_3]^-$ obtenu par action de l'iodure de méthyl avec $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$. Le groupement acyl contenu dans ce complexe est semblable à celui observé dans 1 (1).
- Le deuxième cas est rencontré dans un complexe mixte tétranucléaire : $CpWOs_3(CO)_{11}[C(O)CH_2C_6H_4CH_3]$ obtenu par action de $H_2Os_3(CO)_{10}$ avec $CpW(CO)_2CC_6H_4CH_3$ (2).

  Une sélection de longueurs et d'angles de liaisons qui présentent le plus d'intérêt sur le plan structural de 1 est présentée dans les tableaux 3 et 4.

De ces données on remarque une distorsion du triangle métallique, la distance Fe-Fe la plus courte étant celle pontée par l'atome d'oxygène.

Considérons maintenant le mode de liaison du groupement propionyl. Le carbone C(10) du groupement acyl est fortement lié au Fe(2), l'oxygène O(10) à Fe(3) et Fe(1) est pratiquement équidistant de C(10) et O(10).

La longueur de la liaison C(10)-O(10) du groupement acyl est

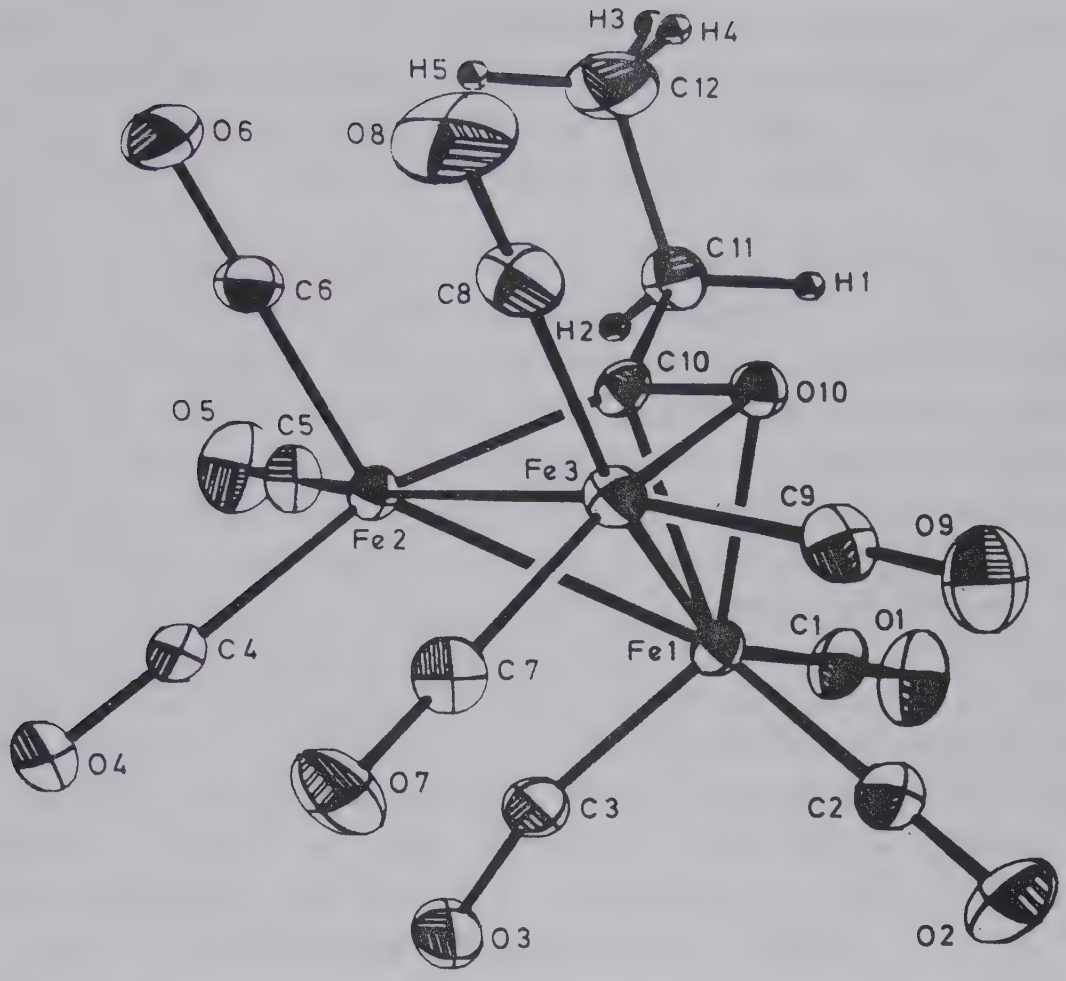


Figure II-1 : Vue perspective du complexe anionique $[Fe_3(CO)_9COC_2H_5]^-$

de 1,350(7) Å valeur comprise entre celle trouvée dans le complexe $[Fe_3(CO)_9COCH_3]^-$ (1) : 1,32(2) Å et dans le cluster mixte $CpWOs_3(CO)_{11}[C(O)CH_2C_6H_4CH_3]$ (2) : 1,394(27) Å. Cette valeur observée montre un affaiblissement de la liaison CO et le mode de liaison du groupement acyl peut être représenté par la figure 1. Dans ce type de liaison, le carbone est donneur de deux électrons tandis que l'oxygène est donneur de trois électrons.

Pour le groupement éthyl, les distances et les angles de liaisons sont dans l'ordre de grandeur attendu.

En ce qui concerne les groupements $Fe(CO)_3$, les valeurs des angles et des distances de liaisons sont normales sauf pour la liaison Fe(1) - C(3) - O(3) dans laquelle l'angle de liaison est plus faible (167,1 (7)°). Il faut noter que ce phénomène est aussi observé dans le cas de $[Fe_3(CO)_9COCH_3]^-$ dans lequel pour la même liaison on note un angle de liaison Fe-C-O de 169,8°. Il semble que cette anomalie est due probablement à une faible interaction entre l'atome de fer Fe(2) et le groupent carbonyle C(3)-O(3), car la distance Fe(2)-C(3) est de 2,538(8) Å, valeur un peu faible par rapport à une distance normale. Il ne s'agit pas toutefois d'une réelle interaction "semi-pontante" car le critère normal de ce type d'interaction est que la distance métal-carbone soit comprise entre 2,43 et 2,46 Å (3).

Cette interaction est peut-être due au fait que le décompte électronique amène à localiser la charge anionique sur ce fer afin que chaque centre métallique ait une configuration à 18 électrons.

Fe(1) - Fe(2) = 2,556 (1)			
Fe(1) - Fe(3) = 2,481 (1)		Fe(1) - C(1) = 1,775 (7)	
Fe(2) - Fe(3) = 2,594 (1)		Fe(1) - C(2) = 1,767 (9)	
		Fe(1) - C(3) = 1,765 (9)	
Fe(1) - C(10) = 2,031 (6)		Fe(2) - C(4) = 1,816 (7)	
Fe(2) - C(10) = 1,921 (6)		Fe(2) - C(5) = 1,771 (8)	
Fe(3) - O(10) = 1,937 (4)		Fe(2) - C(6) = 1,740 (7)	
Fe(1) - O(10) = 2,005 (4)		Fe(3) - C(7) = 1,773 (9)	
C(10) - C(11) = 1,497 (9)		Fe(3) - C(8) = 1,773 (8)	
C(11) - C(12) = 1,505 (10)		Fe(3) - C(9) = 1,793 (9)	
C(1) - O(1) = 1,135 (8)			
C(2) - O(2) = 1,169 (9)		groupement $P(C_6H_5)_4$	
C(3) - O(3) = 1,145 (9)		P - C(13) = 1,788 (4)	
C(4) - O(4) = 1,138 (7)		P - C(19) = 1,772 (5)	
C(5) - O(5) = 1,150 (9)		P - C(25) = 1,784 (4)	
C(6) - O(6) = 1,156 (8)		P - C(31) = 1,782 (4)	
C(7) - O(7) = 1,142 (8)			
C(8) - O(8) = 1,138 (9)			
C(9) - O(9) = 1,153 (9)			

Tableau II.3. Distances interatomiques du complexe

$[Fe_3(CO)_9 \mu_3 COC_2H_5]\ [P(C_6H_5)_4]$: (Å)

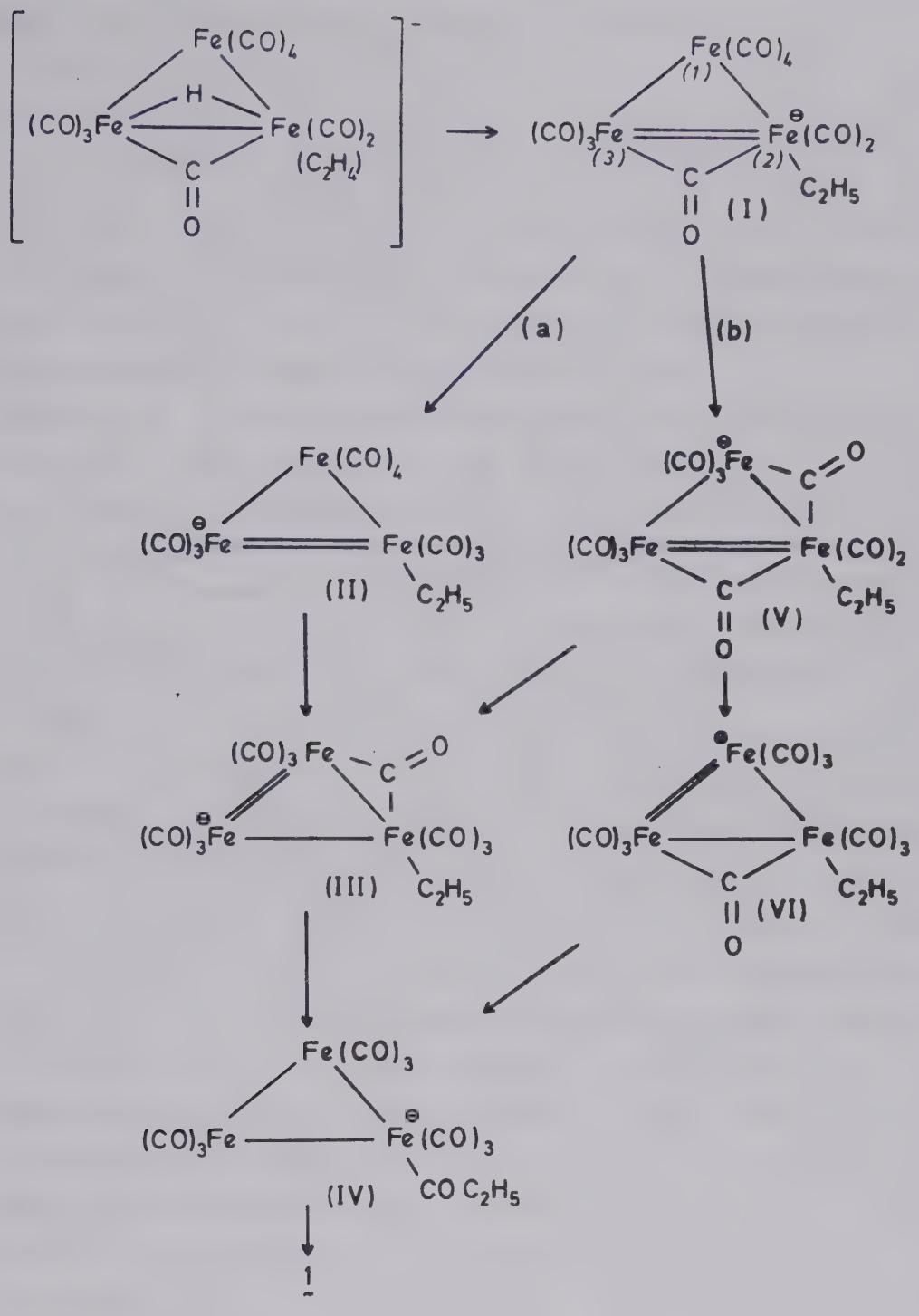
Triangle Fe_3	Fe - C - O
Fe(2) - Fe(1) - Fe(3) = 61,98 (4)	Fe(1) - C(1) - O(1) = 177,6 (8)
Fe(1) - Fe(2) - Fe(3) = 57,58 (4)	Fe(1) - C(2) - O(2) = 176,9 (8)
Fe(1) - Fe(3) - Fe(2) = 60,44 (4)	Fe(1) - C(3) - O(3) = 167,1 (7)
	Fe(2) - C(4) - O(4) = 176,3 (7)
Groupement acyl	Fe(2) - C(5) - O(5) = 177,5 (7)
Fe(1) - O(10) - Fe(3) = 78,0 (1)	Fe(2) - C(6) - O(6) = 177,0 (8)
Fe(1) - O(10) - C(10) = 71,5 (3)	Fe(3) - C(7) - O(7) = 177,2 (7)
Fe(1) - C(10) - Fe(2) = 80,5 (2)	Fe(3) - C(8) - O(8) = 177,2 (8)
Fe(1) - C(10) - O(10) = 69,4 (3)	Fe(3) - C(9) - O(9) = 176,6 (8)
Fe(1) - C(10) - C(11) = 127,1 (4)	
Fe(2) - C(10) - C(11) = 130,6 (4)	Groupement $P(C_6H_5)_4$
Fe(2) - C(10) - O(10) = 113,9 (4)	C(13) - P - C (19) = 109,8 (2)
Fe(3) - O(10) - C(10) = 103,8 (3)	C(13) - P - C (25) = 108,2 (2)
C(11) - C(10) - O(10) = 114,3 (6)	C(13) - P - C (31) = 111,4 (2)
C(10) - C(11) - C(12) = 112,0 (6)	C(19) - P - C (25) = 111,4 (2)
C(10) - Fe(1) - O(10) = 39,1 (2)	C(19) - P - C (31) = 107,9 (2)
	C(25) - P - C (31) = 108,2 (2)

Tableau II.4. Angles de liaisons du complexe

$[Fe_3(CO)_9 \mu_3COC_2H_5] [P(C_6H_5)_4]$: (°)

En résumé, l'action de l'éthylène sur $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ donne un complexe dans lequel on observe un groupement acyl μ_3 lié au triangle métallique. Dans ce mode de liaison le groupement acyl se trouve donneur de cinq électrons et ainsi la règle de 18 électrons est satisfaite autour de chaque centre métallique. A notre connaissance c'est le premier exemple où ce type de mode de liaison d'un groupement acyl a été obtenu par action directe d'un cluster hydrure et d'un alcène. Se pose dès lors le problème du mécanisme de la formation de ce complexe (schéma suivant).

°.°



Mécanisme proposé pour la formation de $[Fe_3(CO)_9\mu_3COC_2H_5]^-$

Comme dans le mécanisme proposé par Shapley lors de la réaction de $H_2Os_3(CO)_{10}$ avec l'éthylène (4), nous avons dans un premier temps formation d'un complexe dans lequel on a un ligand éthylène coordonné au fer et départ d'un ligand carbonyle.
Le passage au complexe de structure (I) dans lequel on a un groupement éthyl, résulte de la migration de l'hydrure vers l'éthylène et établissement d'une double liaison entre Fe(2) et Fe(3), pour que la règle des 18 électrons soit satisfaite autour de chaque centre métallique.
A partir de $\underset{\sim}{1}$ deux possibilités sont envisageables (a) et (b) toutes les deux aboutissent au même produit de réaction $\underset{\sim}{1}$. Ces deux chemins diffèrent l'un de l'autre, d'une part par la redistribution des groupements carbonyles dans la sphère de coordination du cluster et d'autre part par la localisation de la charge négative sur le complexe anionique. Dans le cas du chemin réactionnel (a) cette charge est localisée sur Fe(3) et dans le cas de (b) elle l'est sur Fe (1).
Pour (a) le passage de (I) à (II) se fait par migration du groupement carbonyle pontant Fe(2) - Fe(3) vers Fe(2). La migration d'un CO de Fe(1) vers la liaison Fe(1) - Fe(2) et localisation de la double liaison entre Fe(1) et Fe (3) donne lieu à (III). Ce dernier se transforme en (IV) par migration du CO pontant Fe(1) et Fe(2) vers Fe(2) et formation du groupement acyl (dans cette structure, la charge négative est localisée sur Fe(2)). De plus, dans (IV) Fe(1) et Fe(3) sont deux centres métalliques à 16 électrons ce qui explique le mode de liaisons du groupement acyl μ_3 lié dans le produit final.
Dans le cas du chemin réactionnel (b), le passage de (I) à (V) est dû à une migration d'un groupement carbonyle de Fe(1) vers la liaison Fe(1) - Fe(2). Il faut noter que (V) peut donner (III) obtenu par le chemin réactionnel (a) par migration du CO pontant Fe(2) et Fe(3) vers Fe(2), avec établissement de la double liaison entre Fe(1) et Fe(3).
Le passage de (V) à (VI) est obtenu par migration du CO pontant Fe(1) et Fe(2) vers Fe(2) et établissement de la double liaison entre Fe(1) et Fe(3). Ce dernier se transforme en IV qui donne

lieu au produit 1.

Disposant d'un cluster contenant ce mode de liaison inhabituel du groupement acyl, il nous a paru intéressant de savoir s'il était possible par l'addition d'autres ligands d'obtenir un cluster contenant un groupement acyl lié de façon terminale. Nous avons choisi comme ligands le monoxyde de carbone et la triphénylphosphine.

II.3. - REACTIVITE DE 1 AVEC LE MONOXYDE DE CARBONE -

Le complexe $[Fe_3(CO)_9(\mu_3COC_2H_5)][P(C_6H_5)_4]$ réagit avec le monoxyde de carbone à température ordinaire et sous pression atmosphérique en donnant après cristallisation, un produit jaune 2.

L'analyse pondérale de ce complexe montre que la structure trinucléaire n'est pas conservée. Les données spectrographiques RMN du proton sont en accord avec la présence d'un groupement éthyl. En effet on note la présence d'un quadruplet d'intensité deux à 0,80 ppm et d'un triplet d'intensité trois à 2,93 ppm et la constante de couplage est de 7,5 Hz.

D'autre part, en infrarouge et dans la région des fréquences de vibrations des carbonyles, on note la présence des bandes caractéristiques des carbonyles terminaux et d'une bande vers 1 605 cm^{-1} qui peut être attribuable à un groupement acyl.

La formule proposée pour le complexe 2 et qui apparaît compatible avec les données spectrographiques ainsi que les microanalyses est $[Fe(CO)_4COC_2H_5][P(C_6H_5)_4]$. La structure proposée pour ce composé est présentée dans la figure II.2.

Il faut noter que ce produit 2 a été obtenu par une autre voie (par action de $Fe(CO)_4^{2-}$ avec C_2H_5COCl et isolé sous forme d'un sel de triphénylphosphine iminium (5).

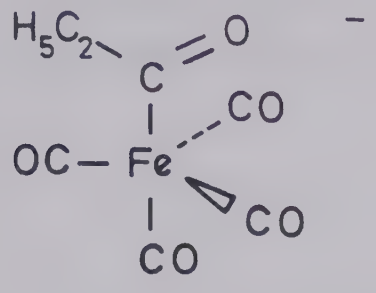


Figure II-2 : Structure du complexe anionique $[Fe(CO)_4COC_2H_5]^-$

En résumé, l'action du monoxyde de carbone dans des conditions douces provoque la destruction du cluster 1.

Cette observation est un apport intéressant au problème posé par l'identification de l'espèce catalytique dans la réaction de Reppe de synthèse des alcools à partir d'olefines et du mélange $CO + H_2O$.

En effet, dans cette réaction, qui a lieu dans des conditions douces (100°C, 10-15 atmosphères de CO), le précurseur catalytique est le mélange fer pentacarbonyle + amine et en fin de réaction on peut isoler $[HFe_3(CO)_{11}]^-$. De plus, ce dernier réagit à 100°C de manière stoechiométrique avec une oléfine et de l'eau, pour conduire à l'alcool contenant un carbone de plus. Il en avait donc été déduit que $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ était l'espèce catalytique (6).

Cette conclusion avait été toutefois mise en doute par d'autres auteurs qui avaient pu montrer que dans les conditions de la catalyse, $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ n'est pas stable et que seul $[HFe(CO)_{11}]^-$ est détectable (7).

Notre observation selon laquelle le complexe 1 , qui semble une étape logique de la réaction d'une oléfine avec $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ vers la formation de l'alcool supérieur, n'est pas stable en atmosphère de CO même à pression atmosphérique, apporte une preuve supplémentaire au fait que $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ ne peut être considéré comme l'espèce catalytique dans la réaction de Reppe.

II.4. - ETUDE DE L'ACTION DE LA TRIPHENYLPHOSPHINE SUR 1 -

A température ordinaire le complexe $[Fe_3(CO)_9(\mu_3\ COC_2H_5)]\ [P(C_6H_5)_4]$ réagit avec deux équivalents de triphénylphosphine en se fragmentant complètement en complexes mononucléaires : $Fe(CO)_4\ P(C_6H_5)_3$ et $Fe(CO)_3\ [P(C_6H_5)_3]_2$ sont les deux produits présents à la fin de la réaction. Ils ont été détectés par spectrographie infrarouge par comparaison avec les valeurs données dans la littérature dans la région des carbonyles terminaux (8).
L'analyse de la solution par chromatographie montre la présence de l'éthane, l'éthylène et du propanal.
En conclusion, comme dans le cas du monoxyde de carbone, en présence de triphénylphosphine, l'unité structurale de 1 n'a pas été conservée et nous n'avons pu obtenir un cluster trinucléaire contenant le groupement acyl lié de manière terminale.
Afin d'étendre l'étude de la réactivité de ce complexe et en particulier pour voir si le mode de liaison inhabituel du groupement acyl induisait un comportement particulier, nous nous sommes intéressés à son comportement vis-à-vis de l'hydrogène.

II.5. - REACTIVITE DE 1 AVEC L'HYDROGENE MOLECULAIRE -

Le complexe $[Fe_3(CO)_9(\mu_3COC_2H_5)][P(C_6H_5)_4]$ réagit avec l'hydrogène moléculaire sous une pression de 15 atmosphères et à une température de 70°C.

A la fin de la réaction on détecte la presence de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ mais aussi la présence d'une décomposition importante.

L'analyse de la solution du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse, montre l'existence de deux produits majoritaires, l'éthane et le propanal et d'un autre minoritaire le propanol. Pour les produits majoritaires, il est difficile de déterminer avec exactitude leurs proportions relatives, l'éthane étant présent dans la phase gazeuse et la phase liquide. Toutefois, la quantité d'éthane peut être évaluée à 30 à 40 % du mélange. Cette quantité d'éthane mise en évidence suggère que dans nos conditions opératoires, il existe pour le cluster un équilibre entre une forme contenant le groupement éthyl et la forme 1.
Nous avons tenté de la mettre en évidence par chauffage de 1 à 100°C dans le 2-méthoxyéthanol à pression atmosphérique, mais nous n'avons observé que la formation de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$.

II.6. - REACTIVITE DE 1 VIS-A-VIS DU PROTON -

Nous avons étudié la réactivité de $[Fe_3(CO)_9(\mu_3COC_2H_5)][P(C_6H_5)_5]$ vis-à-vis du proton, profitant d'une part du caractère anionique de 1 et d'autre part afin de savoir si cette protonation induirait une modification au niveau du groupement acyl. Pour cette réaction nous avons choisi comme

source de proton, l'acide trifluoroacétique et nous avons opéré en présence d'un excès de cet acide. Le produit de protonation de couleur noire 3 est obtenu après cristallisation dans le pentane.

Caractéristiques spectrographiques et détermination structurale de 3

Les données spectrographiques infrarouge de 3 dans la région des carbonyles, montrent la présence seulement des bandes caractéristiques des groupements carbonyles terminaux.

La RMN du proton est en accord avec la présence d'un groupement éthyl et d'un hydrure en pont. On note la série des pics qui a été observée pour 3.

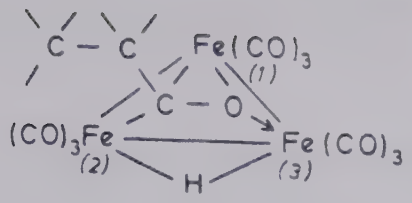
- Un quadruplet d'intensité deux à 2,79 ppm.
- Un triplet d'intensité trois à 1,07 ppm.
- Un singulet d'intensité un à - 24,70 ppm.

Pour mieux définir la nature du produit 3, nous avons eu recours à la RMN de ^{13}C. Dans la région des carbonyles, on observe le même type de spectre que celui de 1, à savoir la présence de deux pics à 207 et 207,4 ppm pour les carbonyles terminaux et d'un pic à 247,5 ppm attribuable au groupement acyl. On note aussi la présence des pics du groupement éthyl.

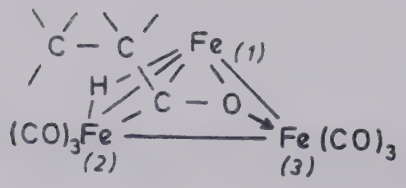
Il apparaît donc que la protonation de 1 a eu lieu sur la liaison métal-métal avec conservation de mode de liaison du groupement propionyl.

L'analyse pondérale (Tableau II.2) est en accord avec la formule $HFe_3(CO)_9(\mu_3COC_2H_5)$ pour laquelle deux structures sont envisageables (Figure II.3).

Il est difficile de trancher entre ces deux possibilités. Toutefois le fait que le Fe(3) soit lié à l'oxygène devrait rendre ce centre électroniquement plus chargé et devrait donc privilégier la structure 3a.



3a



3b

Figure II-3

En résumé, l'action de l'éthylène sur $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ a conduit à un complexe dans lequel on observe un groupement acyl μ_3 lié, ce qui est un mode de liaison inhabituel. La présence de ce groupement acyl dans le complexe 1 semble stabiliser l'unité structurale trinucléaire, car au cours de nos tentatives d'obtention d'un cluster contenant un groupement ayc1 terminal par action des ligands CO et $P(C_6H_5)_3$ avec 1, nous avons observé la destruction du cluster en complexes mononucléaires.

De plus, la présence de deux produits majoritaires (éthane et propanal) lors de l'action de l'hydrogène moléculaire nous a conduit à suggérer la présence d'un équilibre entre une forme acyl et alkyl dans les conditions d'hydrogénation utilisées.

Enfin, la protonation de 1 n'entraîne pas de modification importante de l'architecture moléculaire du produit de départ.

Il apparaît ainsi que le comportement de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ vis-à-vis de l'éthylène est totalement différent de celui qui a été observé vis-à-vis des clusters trinucléaires du ruthenium et de l'osmium.

° ° °

II.7. - PARTIE EXPERIMENTALE -

II.7.1. Préparation du complexe $[HFe_3(CO)_{11}][N(C_2H_5)_3H]$

Le complexe de départ $[HFe_3(CO)_{11}][N(C_2H_5)_3H]$ est préparé selon la méthode décrite dans la littérature (9).

II.7.2. Préparation du complexe $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$

La synthèse de $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ est faite à température ordinaire. 10 g de $[HFe_3(CO)_{11}][N(C_2H_5)_3H]$ (17,3 mmoles) et 7,32 g de $P(C_6H_5)_4B_r$ (17,4 mmoles) sont mis en solution dans 20 ml de dichlorométhane et agités pendant une heure.
La solution obtenue est filtrée pour éliminer les produits de décomposition éventuels puis elle est évaporée à sec.
Les ions Br^- et $[N(C_2H_5)_3H]^+$ sont éliminés par lavage d'eau distillée. Après séchage, le produit $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ est obtenu par cristallisation dans un mélange de dichlorométhane-méthanol. Les données spectrographiques infrarouge et de RMN du proton sont en accord avec les données de la littérature.

II.7.3. Préparation du complexe $[Fe_3(CO)_9\mu_3COC_2H_5][P(C_6H_5)_4]$: 1

II.7.3.a. Sous pression atmosphérique d'éthylène

Dans un tube de schlenck on place 0,5 g de $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ et 20 ml d'acétone. L'ensemble est mis sous vide et à l'aide d'une seringue on introduit de l'éthylène. La

réaction est achevée au bout d'une semaine. La solution est filtrée puis évaporée à sec. Le produit 1 est obtenu par cristallisation dans un mélange de solvant : dichlorométhane-éther (20/80). Le rendement de réaction est de 80 %.

II.7.3.b. Sous pression d'éthylène

La vitesse de la réaction augmente avec la pression d'éthylène: pour une quantité de 4 grammes de $[HFe_3(CO)_{11}]$ $[P(C_6H_5)_4]$ et une pression de 10 atmosphères d'éthylène. Le produit de réaction est obtenu au bout de deux jours. Le rendement de la réaction est de 90 %.

II.7.4. Préparation du complexe $[Fe(CO)_4COC_2H_5][P(C_6H_5)_4]$: 2

Dans un tube de schlenck 0,5 g du complexe $[Fe_3(CO)_9 \mu_3COC_2H_5][P(C_6H_5)_4]$ est mis en solution dans l'acétone sous agitation. On introduit du monoxyde de carbone par l'intermédiaire d'une seringue dans le tube préalablement mis sous vide. La réaction est complète après 18 heures d'agitation à température ordinaire.
Le mélange est filtré puis évaporé à sec. Par cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éther on obtient un produit de couleur jaune 2 . Le rendement de la réaction est de 60 %.

II.7.5. Préparation du complexe $HFe_3(CO)_9COC_2H_5$: 3

0,5 g du produit $[Fe_3(CO)_9\mu_3COC_2H_5][P(C_6H_5)_4]$ et 20 ml de dichlorométhane sont placés dans un tube de schlenck sous atmosphère d'azote. Par l'intermédiaire d'une microseringue on introduit un léger excès d'acide trifluoroacétique. La solution est agitée pendant quelques secondes, puis filtrée et évaporée à sec. Par extraction puis cristallisation dans le pentane, on obtient un produit noir 3. Cette réaction a un

rendement de 30 %.

II.7.6. Réaction de 1 avec la triphénylphosphine.

Dans 20 ml de dichlorométhane on dissout 500 mg de $[Fe_3(CO)_9COC_2H_5][P(C_6H_5)_4]$ (0,61 mmole). A cette solution on ajoute 300 mg de triphénylphosphine (1,26 mmoles).
L'ensemble est mis sous agitation à température ordinaire. Les spectres infrarouge de la solution montrent que la réaction est lente et au bout de 18 heures, on note la présence de deux produits principaux qui n'ont pas été isolés ; $Fe(CO)_4\ P(C_6H_5)_3$ et $Fe(CO)_3\ [P(C_6H_5)_3]_2$. L'analyse de la phase gazeuse par chromatographie montre la présence de trois produits éthane, éthylène et propanal.

II.7.7. Réactivité de 1 avec l'hydrogène moléculaire.

Dans une autoclave on place 0,5 g de $[Fe_3(CO)_9(COC_2H_5)]\ [P(C_6H_5)_4]$ (0,61 mmole) et 20 ml de dichlorométhane. Après fermeture de l'autoclave on introduit 15 atmosphères d'hydrogène moléculaire. Le mélange réactionnel est mis sous agitation pendant 16 heures à une température de 70°C.
L'analyse de la solution a été faite par chromatographie et montre la présence de deux produits majoritaires: l'éthane et le propanal et d'un produit minoritaire, le propanol.

—

B I B L I O G R A P H I E

1. *W.K. Wong, G. Wilkinson, R.M. Galas, M.B. Hursthouse et M. Thornton-Pett, J.C.S. Dalton, (1981), 2496.*

2. *J.R. Shapley, J.T. Park, M.R. Churchill, C. Bueno et H.J. Wasserman, J.Am. Chem. Soc., 103, (1981), 7385.*

3. *E.M. Holt, K.H. Whitmire et D.F. Shriver, J. Am. Chem.Soc., 104, (1982), 5621.*

4. *R.B. Colvert et J.R. Shapley, J. Am. Chem. Soc., 99, (1977), 5225.*

5. *W.O. Siegl, J.P. Collman, J.Am. Chem. Soc., 94, (1972), 2516.*

6. *N. Kutepow et H. Kindler, Angew. Chem., 72, (1960), 802.*

7. *F. Wada et T. Matsuda, J. Organomet. Chem., 61, (1973), 365.*

8. *A. Reckziegel, M. Bigorgne, J. Organomet. Chem., 3, (1965), 341.*

9. *W. McFar lane et G. Wilkinson, Inorganic synthese, 8, (1966), 181.*

CHAPITRE III

REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ VIS-A-VIS DES ALCYNES DISUBSTITUES R_1CCR_2

($R_1 = R_2 = C_6H_5$, CH_3 ; $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$)

Pages

III.1. - REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ VIS-A-VIS DES ALCYNES R_1CCR_2 42

$R_1 = R_2 = C_6H_5, CH_3$; $R_1 = C_6H_6$, $R_2 = CH_3$

III.2. - COMPORTEMENT THERMIQUE DES COMPLEXES $[Fe_3(CO)_{10}R_1CCHR_2^-][P(C_6H_5)_4]$ 46

III.3. - PARTIE EXPERIMENTALE 50

Bibliographie 52

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le cluster $H_2Os_3(CO)_{10}$ réagit aisément avec les alcynes secondaires R_1CCR_2(1) (2) pour conduire à température ordinaire à des espèces trinucléaires contenant soit un ligand vinyl μ_2 lié soit un ligand alcyne μ_3 lié.

Dans ce chapitre, nous allons montrer que $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ possède une réactivité comparable à $H_2Os_3(CO)_{10}$, avec dans la plupart des cas conservation de la structure trinucléaire.

III.1. - REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ VIS-A-VIS DES ALCYNES R_1CCR_2 -

$[HFe_3(CO)_{11}]$ $[P(C_6H_5)_4]$ réagit aisément avec les alcynes R_1CCR_2($R_1 = R_2 = C_6H_5, CH_3$; $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$) à température ordinaire, pour conduire à une seule espèce. On peut cependant noter que le temps de réaction augmente lorsque l'on passe de $R_1 = R_2 = C_6H_5$ à $R_1 = R_2 = CH_3$. Ce ralentissement de la réaction peut être attribué à deux facteurs :

- un facteur stérique, le butyne-2 étant plus encombrant que le diphénylacétylène
- un facteur électronique, le diphénylacétylène étant un alcyne "activé" par la présence des deux groupements phényls plus électroattracteurs que les groupements méthyls.

Identification structurale des complexes isolés

Les complexes isolés 4a ($R_1 = R_2 = C_6H_5$),

4b ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$) et 4c ($R_1 = R_2 = CH_3$) présentent des spectres infrarouge voisins dans la région des fréquences d'extension CO (Tableau III.1), ce qui semble en faveur d'une même structure.

Les spectres de RMN du proton montrent (Tableau III.1).

Pour 4a.

. Deux massifs complexes centrés à 7,05 et 7,45ppm , d'intensités égales et dont l'intensité relative par rapport à $P(C_6H_5)_4$ (centré à 8 ppm) indique qu'ils sont caractéristiques des deux noyaux phényls.
. Un singulet à 7,35 ppm d'intensité un.

Pour 4b.

. Un massif complexe centré à 7,40 ppm et d'intensité relative 5 attribuable au groupement phényl.
. Un quartet à 6,55 ppm et d'intensité relative un (J = 7Hz).
. Un doublet d'intensité relative trois, centré à 1,47 ppm (J = 7 Hz).

Pour 4c.

. Un quartet à 6,48 ppm d'intensité relative un (J = 7,2 Hz).
. Un singulet à 1,81 ppm d'intensité relative trois.
. Un doublet centré à 1,73 ppm d'intensité relative trois (J = 7,2 Hz).

De ces données nous pouvons conclure que les complexes 4 comportent un groupement vinylique. De plus, dans le cas de 4b et 4c l'apparition d'un couplage de l'ordre de 7Hz entre l'hydrogène vinylique et un groupement méthyl montre qu'en particulier dans 4b, l'hydrogène et le groupement méthyl sont portés par le même carbone.

Reste à déterminer si la formation du groupement vinyl est une cis ou trans addition. Sur la seule base des données RMN du proton ceci est impossible à déterminer pour 4a et 4b. Toutefois dans le cas de 4c l'examen du spectre à haute résolution montre que chaque branche du quartet est aussi un quartet avec J = 1,6 Hz. Ceci semblerait en faveur d'une position cis

Complexes de type 4 $[Fe_3(CO)_{10}R_1CCR_2H]^-$	IR(νCO) (cm^{-1}) (a)	RMN ^1H (ppm) (b)
4a	2036 m, 1979 F, 1968 ep 1945 m, 1915 ep	C_6H_5 : 7,45 (m) C_6H_5 : 7,05 (m) CH : 7,35 (s)
4b	2037 m, 1975 F, 1945 m 1928 ep	C_6H_5 : 7,40 (m) CH : 6,55(q). J = 7 Hz CH_3 : 4,47 (d).J = 7 Hz
4c	2038 m, 1978 F, 1945 m 1927 ep	CH_3 : 1,81 (s) CH : 6,48 (q).J=7,2 Hz CH_3 : 1,73 (d).J=7,2 Hz

(a) : en solution dans le chlorure de méthylène

(b) : en solution dans l'acétone deutériée

Tableau III.1. Données spectrographiques infrarouge et RMN des complexe 4

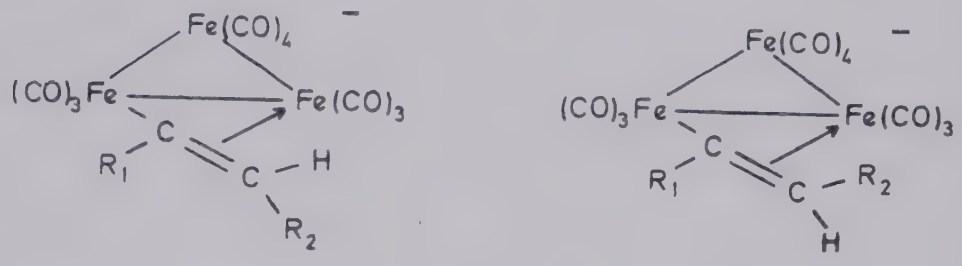
Composés	Couleur	R (a)	Analyses pondérales (b)		
			C %	H %	Fe %
4a	brun	80	(59,63) 59,46	(3,20) 3,25	(17,39) 17,67
4b	brun	80	(57,07) 56,76	(3,21) 3,27	(18,58) 18,47
4c	brun-noir	80	(54,15) 54,20	(3,20) 3,25	(19,95) 19,98

(a) R = rendement ; (b) les valeurs théoriques sont mises entre parenthèses

Tableau III.2. Les données physiques des complexes 4

du groupement méthyl porté par le carbone lié au métal et de l'hydrogène vinylique et donc d'une trans addition de l'hydrure (bien que cela ne puisse être considéré comme une preuve absolue) (3). L'analyse élémentaire (Tableau III.2) est en faveur de la formule : $[Fe_3(CO)_{10}CR_1CR_2H][P(C_6H_5)_4]$.

Sur la base de ces données, qui ne permettent pas de trancher de manière univoque entre une cis ou une trans addition de l'hydrure, nous proposons donc les deux structures suivantes (Figure III.1).



Structure (A) Structure (B)

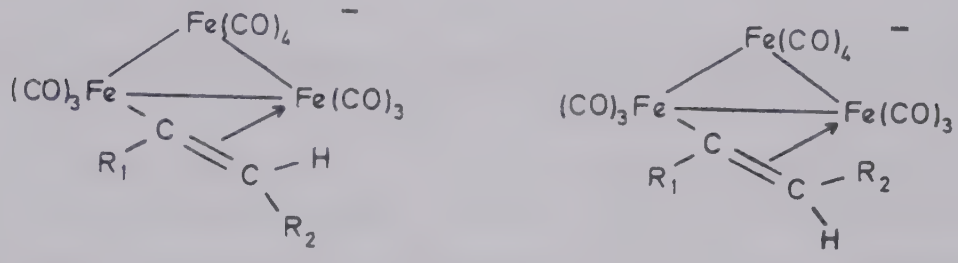
Figure III-1

Nous avons vu que les données RMN pour 4c sont en faveur de la structure (B), mais les arguments avancés ne sont pas assez forts pour rejeter la structure (A). Ces premiers résultats sont, exceptés pour le butyne-2, tout à fait analogues à ceux observés dans le cas de $H_2Os_3(CO)_{10}$. Il faut cependant noter que dans le cas des dérivés de l'osmium, les auteurs proposent plutôt la structure (A) (2) sur la base des données RMN. Ceci a été confirmé par rayon X dans le cas ou $R_1 = R_2 = C_6H_5$(4).

Pour poursuivre l'étude de l'analogie de comportement avec $H_2Os_3(CO)_{10}$), nous avons étudié le comportement thermique des composés 4 afin de voir s'il était possible comme dans le cas de l'osmium d'observer des coupures de la liaison C-H vinylique.

du groupement méthyl porté par le carbone lié au métal et de l'hydrogène vinylique et donc d'une trans addition de l'hydrure (bien que cela ne puisse être considéré comme une preuve absolue) (3). L'analyse élémentaire (Tableau III.2) est en faveur de la formule : $[Fe_3(CO)_{10}CR_1CR_2H][P(C_6H_5)_4]$.

Sur la base de ces données, qui ne permettent pas de trancher de manière univoque entre une cis ou une trans addition de l'hydrure, nous proposons donc les deux structures suivantes (Figure III.1).



Structure (A) Structure (B)

Figure III-1

Nous avons vu que les données RMN pour 4c sont en faveur de la structure (B), mais les arguments avancés ne sont pas assez forts pour rejeter la structure (A). Ces premiers résultats sont, exceptés pour le butyne-2, tout à fait analogues à ceux observés dans le cas de $H_2Os_3(CO)_{10}$. Il faut cependant noter que dans le cas des dérivés de l'osmium, les auteurs proposent plutôt la structure (A) (2) sur la base des données RMN. Ceci a été confirmé par rayon X dans le cas ou $R_1 = R_2 = C_6H_5$(4).

Pour poursuivre l'étude de l'analogie de comportement avec $H_2Os_3(CO)_{10}$), nous avons étudié le comportement thermique des composés 4 afin de voir s'il était possible comme dans le cas de l'osmium d'observer des coupures de la liaison C-H vinylique.

III.2. - COMPORTEMENT THERMIQUE DES COMPLEXES $[Fe_3(CO)_{10})\ R_1CCHR_2][P(C_6H_5)_6]$: 4 -

Lorsque les complexes 4 sont chauffés dans l'acétone à reflux, ils évoluent rapidement vers la formation de deux nouveaux types de complexes 5a, b, c et 6a, c qui peuvent être séparés par cristallisation fractionnée.

III.2.1. Identification structurale des complexes de types 5

Les complexes qui cristallisent les premiers 5a, 5b et 5c présentent des spectres infrarouge similaires dans la région de vibration des groupements CO. On note aussi qu'il n'y a pas de vibrations caractéristiques des groupements CO en pont (Tableau III.3).

En résonance magnétique du proton, on observe en plus des pics du groupement $P(C_6H_5)_4$ (Tableau III.3) :

- pour 5a.
  Deux massifs complexes centrés à 6,8 et 7,2 ppm pour les deux noyaux phényls et l'apparition d'un signal hydrure à
  - 25,5 ppm
- pour 5b.
  Un massif à 7,22 ppm pour le groupement phényl.
  Un singulet à 2,26 ppm pour le groupement méthyl.
  Un singulet à - 24,30 ppm pour l'hydrure.
- pour 5c.
  Un singulet d'intensité relative 6 pour les deux groupements méthyls à 2,88 ppm
  Un singulet hydrure à - 24,70 ppm

L'analyse élémentaire des complexes de type 5 (Tableau III.4) montre que la structure trinucléaire est conservée. Elle

Composés	IR (νCO) (cm^{-1}) (a)	RMN ^1H (ppm) (b)
5a ~	2045 m, 2005 F, 1970 F 1965 ep, 1945 ep, 1905 ep	C_6H_5 : 7,2 (m) C_6H_5 : 6,8 (m) H : - 25,5 (s)
5b ~	2044 m, 2003 F, 1970 F 1960 ep, 1945 ep, 1905 ep	C_6H_5 : 7,22 (m) CH_3 : 2,26 (s) H : - 24,30 (s)
5c ~	2042 m, 1999 F, 1968 F 1954 F, 1930 ep, 1905 ep	$2CH_3$: 2,88 (s) H : - 24,70 (s)
6a ~	2024 m, 1976 F, 1930 F 1742 f (Large)	C_6H_5 : 7,60 (m) C_6H_5 : 7,80 (m) H : 3,48 (s)
6c ~	2021 m, 1968 F, 1922 F 1725 f(Large)	CH_3 : 2,98 (s) CH : 2,69 (q).J = 7,2Hz CH_3 : 1,42 (d).J = 7,2Hz

(a) en solution dans le chlorure de méthylène
(b) en solution dans l'acétone deutériée

Tableau III.3. Données spectrographiques infrarouge et RMN des complexes 5 et 6

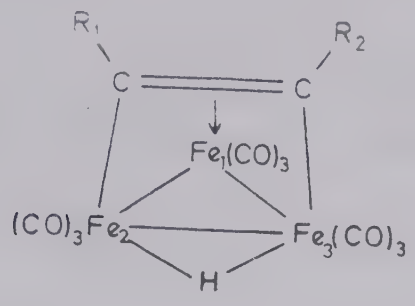
Composés	Couleur	R a)	Analyses pondérales		
			C %	H %	Fe %
5a ~	brun-rouge	50	(60,12) 59,73	(3,30) 3,21	(17,91) 17,80
5b ~	brun	45	(57,53) 57,20	(3,31) 3,31	-
5c ~	brun	40	(54,54) 54,66	(3,31) 3,40	(20,63) 20,26
6a ~	rouge	35	(64,63) 64,75	(3,62) 3,70	-

(a) R = rendement ; (b) les valeurs théoriques sont mises entre parenthèses

Tableau III.4. Les données physiques des complexes 5 et 6a

est en faveur de la formulation $[HFe_3(CO)_9\ R_1CCR_2\ ][P(C_6H_5)_4\ ]$.

Sur la base des données spectrographiques et analytiques nous pouvons proposer la structure suivante dans laquelle l'alcyne est μ_3 lié (Figure III.2).



$R_1 = R_2 = C_6H_5, CH_3$; $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$

Figure III-2 : Structure proposée pour le complexe 5

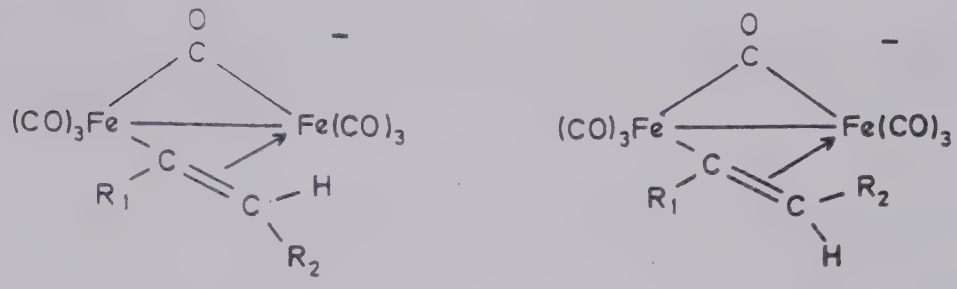
Dans cette structure, chaque atome de fer atteint une configuration à 18 électrons et la position de l'hydrure en pont entre Fe_2 et Fe_3 est compatible avec l'équivalence des groupes R_1 et R_2 observée lorsque $R_1 = R_2 = CH_3$.

III.2.2. Identification structurale des complexes de type 6 .

Seuls les composés 6a et 6c ont pu être isolés, le complexe 6b étant identifié par spectrographie infrarouge seulement (le spectre est semblable à celui de 6a et 6c). Pour ces composés on observe en infrarouge en plus des bandes CO terminales, une bande large à 1742 cm^{-1} (6a) ou 1725 cm^{-1} (6c) caractéristique d'un groupement CO pontant deux atomes de fer (Tableau III.3). La RMN du proton montre que 6a et 6c conservent le groupement vinyl présent dans les complexes de type 4 .

Toutefois : l'analyse élémentaire montre (Tableau III.4) que pour 6a la structure trinucléaire n'a pas été conservée,

mais qu'elle est compatible avec la formulation : $[Fe_2(CO)_7CR_1CR_2H]$ $[P(C_6H_5)_4]$. Nous proposons donc les structures suivantes (Figure III.3) car ici aussi il n'est pas possible de déterminer de manière non ambiguë la géométrie du groupement vinyl.



$R_1 = R_2 = C_6H_5, CH_3$

Figure III-3 : Structures proposées pour les complexes 6a et 6c.

Dans celles-ci chaque atome de fer peut être considéré comme entouré de 17 électrons de valence et il faut donc envisager l'existence d'une liaison métal-métal tenant compte du diamagnétisme observé.

En résumé le chauffage des complexes de types 4 conduit aux deux types de complexes suivants :

- Ceux pour lesquels il y a conservation de la structure trinucléaire (complexes de type 5) et où l'on observe que le départ d'un groupement CO s'accompagne de la rupture de la liaison C - H du groupement vinylique avec insertion de l'hydrogène libéré entre deux atomes métalliques. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, ce type de réactivité a déjà été rencontré pour les clusters de l'osmium.
- Ceux pour lesquels il y a conservation du groupement vinylique mais avec rupture du coeur trinucléaire du cluster pour conduire aux entités dinucléaires de type 6.
  Il faut noter que les complexes de type 5 et 6 sont formés dans des proportions sensiblement voisines.

III.3. - PARTIE EXPERIMENTALE -

III.3.1. Préparation des complexes de type 4 : $[Fe_3(CO)_{10}R_1CCHR_2]$ $[P(C_6H_5)_4]$

$R_1 = R_2 = C_6H_5, CH_3$; $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$

III.3.1.a. Préparation du complexe 4a

500 mg du complexe $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ (0,61 mmole) et 109 mg du diphényl acétylène (0,61 mmole) sont placés en solution dans l'acétone. Le mélange réactionnel est agité dans un tube fermé sous azote pendant 5 heures. La solution obtenue est filtrée, puis elle est évaporée à sec. Le produit $[Fe_3(CO)_{10}C_6H_5CCHC_6H_5][P(C_6H_5)_4]$ de couleur brune est obtenu par cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éther : 1/1. Le rendement de la réaction est de 80 %.

III.3.1.b. Préparation du complexe 4b

Dans un tube de schlenk 500 mg (0,61 mmole) du complexe $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ est mis en solution dans l'acétone. Par l'intermédiaire d'une microseringue on introduit 77 µl (0,61 mmole) de phénylpropyne. L'ensemble est agité à température ordinaire pendant 5 heures. Le produit de réaction de couleur brune $[Fe_3(CO)_{10}C_6H_5CCHCH_3][P(C_6H_5)_4]$ est obtenu par cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éther 1/1. Le rendement de la réaction est de 80 %.

III.3.1.c. Préparation du complexe 4c

A 0,5 g (0,61 mmole) du complexe $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ mis en solution dans l'acétone, on ajoute 50 µl (0,62 mmole) de butyne-2. Le mélange est laissé sous agitation pendant 18 heures. Par cristallisation à -20°C dans le méthanol on isole un produit brun-noir $[Fe_3(CO)_{10}CH_3CCHCH_3][P(C_6H_5)_4]$. Le rendement de la réaction est de 80 %.

III.3.2. Préparation des complexes de type 5 et de type 6

Dans un tube à réaction on place 500 mg du complexe 4 $[Fe_3(CO)_{10}R_1CCHR_2][P(C_6H_5)_4]$ ($R_1 = R_2 = C_6H_5$, CH_3 ; $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$) dans 20 ml d'acétone. L'ensemble est porté à reflux pendant 5 heures pour $R_1 = R_2 = C_6H_5$ et $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$ et pendant 18 heures pour $R_1 = R_2 = CH_3$.

Pour $R_1 = R_2 = C_6H_5$, la cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éther 1/1 donne un produit brun rouge 5a : $[HFe_3(CO)_9C_6H_5\ CCC_6H_5][P(C_6H_5)]$. Après évaporation à sec de la solution mère et recristallisation dans l'éther on obtient un produit rouge 6a $[Fe_2(CO)_7C_6H_5CCHC_6H_5][P(C_6H_5)_4]$.

Pour $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$, la cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éther 1/1 donne un produit de couleur brune 5 $[HFe_3(CO)_9C_6H_5CCCH_3][P(C_6H_5)_4]$. Le complexe 6b n'a pas pu être isolé.

Pour $R_1 = R_2 = CH_3$, la cristallisation dans méthanol donne un produit brun 5c $[HFe_3(CO)_9\ CH_3CCCH_3][P(C_6H_5)_4]$ La concentration de la solution mère dépose le produit 6c $[Fe_2(CO)_7CH_3CCHCH_3][P(C_6H_5)_4]$.

Le rendement pour chaque produit isolé est voisin de 40 %.

B I B L I O G R A P H I E

1. *R.J. Deeming, S. Hasso et M. Underhill, J.C.S. Dalton, (1975), 1614.*

2. *W.G. Jackson, B.F.G. Johnson, J.W. Kelland, J. Lewis et K.T. Schorpp, J. organometal. Chem., 87, (1975), C27.*

3. *J.W. Emsley, J. Feeney et L.H. Sutchiffe dans High Resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy, Vol. 2, Pergamon Press 1966, p. 735.*

4. *A.D. Clauss, M. Tachikawa, J.R. Shapley et C.G. Pierpont, Inorg. Chem., 20, (1981), 1528.*

CHAPITRE IV

I. REACTIVITE DU COMPLEXE $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ AVEC

A. L'ACETYLENE

B. LE PHENYLACETYLENE

II. REACTIVITE DES PRODUITS OBTENUS AVEC L'HYDROGENE MOLECULAIRE

Pages

IV.I.A. REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ AVEC L'ACETYLENE 55

1/ Caractéristiques spectrographiques et détermination structurale du complexe 7
2/ Caractéristiques spectrographiques et détermination structurale du complexe 8
3/ Description structurale du complexe 8a
4/ Comportement thermique du complexe $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3]^-$: 8

IV.I.B. REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ AVEC LE PHENYLACETYLENE 67

1/ Réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ avec le phenylacétylène à température ordinaire
2/ Réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ avec le phenylacétylène à reflux dans l'acétone
3/ Réactivité de $[HFe_3(CO)_9CCHC_6H_5][P(C_6H_5)_4]$ vis-à-vis du CO

IV.I.C. PROBLEME DU MECANISME DE LA TRANSFORMATION D'UN LIGAND ALCYNE VRAI EN LIGAND ALKYLIDYNE AU SEIN DU CLUSTER $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ 73

IV.II. REACTIVITE DES COMPLEXES TRINCULEAIRES OBTENUS AVEC L'HYDROGENE MOLECULAIRE 75

1/ Cas de $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$: 8
2/ Cas de $[HFe_3(CO)_9CCH_2][P(C_6H_5)_4]$: 9
3/ Cas de $[HFe_3(CO)_9CCHC_6H_5][P(C_6H_5)_4]$: 11

IV.III. PARTIE EXPERIMENTALE 79

Bibliographie 81

IV.I.A. REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ AVEC L'ACETYLENE -

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ avec des alcynes disubstitués a conduit à température ordinaire à la formation d'espèces trinucléaires, contenant le ligand vinylique μ_2 lié aux centres métalliques.

Dans ce paragraphe nous allons étudier la réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ vis-à-vis de l'acétylène, afin de voir si l'on observe le même type de comportement que pour les alcynes disubstitués. Rappelons que dans le cas de $H_2Os_3(CO)_{10}$, l'action de l'acétylène à température ordinaire conduit à la formation d'un complexe trinucléaire contenant le ligand vinyl μ_2 lié (I).

Le complexe $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ associé aux cations $[P(C_6H_5)_4]^+$ ou $[N(CH_3)_4]^+$ réagit à température ambiante avec l'acétylène sous pression atmosphérique , en donnant deux produits $\underset{\sim}{7}$ et $\underset{\sim}{8}$ que l'on peut séparer par cristallisation.

IV.I.A.1. Caractéristiques spectrographiques et détermination structurale du complexe $\underset{\sim}{7}$

Les données spectrographiques de $\underset{\sim}{7}$ (Tableau IV.1) dans la région des fréquences de vibrations des ligands carbonyles montrent la présence des bandes caractéristiques des CO terminaux et d'une bande vers 1735 cm^{-1} qui peut être attribuée à un CO en pont.

De plus, la RMN du proton (Tableau IV-1) met en évidence en dehors des signaux du groupement cationique, la présence des pics suivants.

. Un doublet centré à 2,15 ppm (1'intensité par rapport au groupement cationique est de un : (Ha)). La constante de couplage est J_1 = 8 Hz.

. Un autre doublet à 2,67 ppm (1'intensité de ce doublet représente un seul hydrogène noté Hb) avec comme constante de couplage J_2 = 12 Hz.

. Un doublet de doublet à 8,25 ppm d'intensité correspondant à un hydrogène noté Hc et de constantes de couplages J_1 = 8 Hz et J_2 = 12 Hz.

Ces données spectrographiques RMN sont en accord avec la présence d'un groupement vinylique. La valeur du déplacement chimique du proton H_e à 8,25 ppm est caractéristique d'un hydrogène fixé sur le carbone lié au métal.
Pour les protons H_a et H_b, les constantes de couplages nous permettent de faire leur attribution.
L'hydrogène H_a est en position cis par rapport à H_c(J_1=8Hz).
L'hydrogène H_b est en position trans par rapport à H_c J_2= 12 Hz).

L'analyse pondérale (Tableau IV.2) montre que la structrue trinucléaire n'est pas conservée. La formule proposée et qui apparaît compatible avec ces données est :

$[Fe_2(CO)_7CHCH_2]^-\ C^+$ $\quad C^+ = [P(C_6H_5)_4]^+$ ou $[N(CH_3)_4]^+$

Sur la base de ces données nous proposons la structure suivante analogue à celle proposée pour les complexes 6, et qui est confirmée par la similitude des spectres infrarouge dans la région des νCO (Figure IV.1).

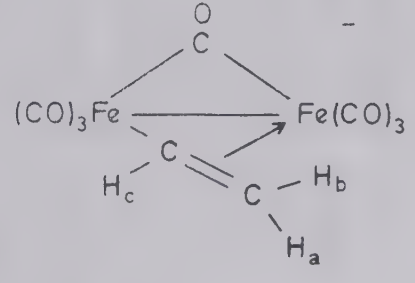


Figure IV-1 : Structure du complexe anionique $[Fe_2(CO)_7CHCH_2]^-$

Composés	IR (νCO) (cm^{-1})	RMN ^1H (ppm) (c)	RMN C^{13} (ppm) (c)
$[Fe_2(CO)_7CHCH_2][P(C_6H_5)_4]$ 7	2028 m, 1975 F, 1928 Flarge 1735 m large (a)	CCH : 2,15 (d) J_1 = 8 Hz CCH : 2,67 (a) J_2 = 12 Hz FeCH : 8,25(dd)J_1=8Hz J_2=12Hz	-
$[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][N(CH_3)_4]$ 8b	(a)2045f, 1995F, 1962 m, 1940 ep, 1720 +f, 1630 f (b)2045 f, 1995 F, 1962 m, 1940 ep, 1760 f	CH_3 : 4,18 (s) $N(CH_3)_4$: 3,50 (s)	-
$[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$ 8a	(a) 2045 f, 1995 F, 1962 m, 1940 ep, 1730 +f, 1665 f (b) 2045 f, 1995 F, 1962 m, 1940 ep, 1655 f	CH_3 : 4,18 (s) $P(C_6H_5)_4$: 8,10 (m)	Fe_3 c : 289 $C\underline{C}H_3$: 44,3 CO : 221,8

(a) en solution dans le dichlorométhane ; (b) à l'état solide en dispersion dans C_sB_r ; (c) en solution dans CD_2Cl_2

Tableau IV.1. Caractéristiques spectrographiques des complexes 7 et 8

Composés	Couleur	PF °C	R (a)	Analyses pondérales C %	H %	Fe %
7	orangé	119	35	(58,75) 58,74	(3,41) 3,43	-
8a	rouge brun	110	45	(53,07) 53,38	(2,82) 2,79	(20,63) 20,71
8b	noir	-	40	(34,97) 34,69	(2,73) 2,61	-

(a) R = rendement (b) les valeurs théoriques sont mises entre parenthèses

Tableau IV.2. Données physiques des produits 7 et 8

IV.I.A.2. Caractéristiques spectrographiques et détermination structurale du complexe 8

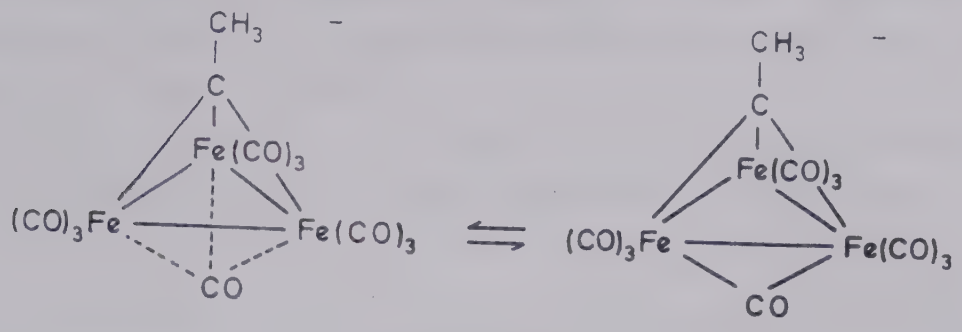
Les données spectrographiques RMN du proton (Tableau IV.1) des deux produits 8a et 8b *, présentent en dehors des pics des groupements cationiques $[P(C_6H_5)_4]^+$ et $[N(CH_3)_4]^+$ un seul pic à champ faible à 4,18 ppm et dont l'intensité par rapport aux cations présente la valeur de trois hydrogènes, ce qui semble en faveur de la présence d'un groupement méthyl. Ceci a été confirmé par la RMN du ^{13}C (Tableau IV.1) qui montre l'existence d'un pic à 44,3 ppm attribuable à CH_3. De plus, en dehors des signaux du groupement cationique on note la présence de deux autres pics de résonance à 221,8 ppm et 289 ppm.
Le pic à 221,8 est attribuable aux groupements carbonyles et le pic à 289 ppm est caractéristique d'un carbone d'un groupement alkylidyne lié à plusieurs centres métalliques (2) (3).
L'ensemble de ces observations montre sans équivoque que le complexe 8 contient un groupement éthylidyne lié à plusieurs atomes de fer.
En spectrographie infrarouge en solution (Tableau IV.1) on observe en plus des bandes de vibrations des groupements CO terminaux deux bandes larges et de faible intensité centrées à 1730 cm^{-1} et 1665 cm^{-1} pour 8a et à 1720 cm^{-1} pour 8b. Ces deux domaines de fréquences sont caractéristiques respectivement d'un groupement CO doublement ponté et d'un CO triplement ponté.

De plus, à l'état solide on observe pour 8a dans la région des CO ponts une seule bande à 1655 cm^{-1} et pour 8b une seule bande à 1760 cm^{-1}. L'examen de ces observations est en faveur de l'existence d'un équilibre en solution pour les composés 8a et 8b entre deux formes contenant respectivement un groupement CO doublement ponté et un groupement CO triplement ponté.
Il est curieux de noter que à l'état solide l'une ou l'autre forme est stabilisée suivant la nature du cation.
L'analyse pondérale (Tableau IV.2) est en accord avec la formule $[Fe_3(CO)_{10}C_2H_3]^-C^+$ $C^+ = [P(C_6H_5)_4]^+$, $[N(CH_3)_4]^+$.

8 a : complexe dont la partie cationique est $[P(C_6H_5)_4]^+$

8 b : complexe dont la partie cationique est $[N(CH_3)_4]^+$

Compte tenu des observations spectrographiques nous proposons les deux structures suivantes (Figure IV.2).



Structure (A) Structure (B)

Figure IV-2

(Une structure de type (B) vient récemment d'être décrite pour le complexe $(Fe_3(CO)_{10}CH)^-$ (2) .

Nous venons de voir que d'après les données spectrographiques infrarouge, ces deux formes sont en équilibre en solution. De plus, la RMN de ^{13}C montre à température ordinaire, la présence d'un seul pic pour les groupements CO, ce qui indique un échange intramoléculaire rapide à l'échelle de temps de la RMN pour ces ligands.
Cette non rigidité des groupements CO est une caractéristique fréquente des clusters (4). En particulier un équilibre entre une structure contenant un ligand CO triplement ponté et un ligand CO doublement ponté a été mis en évidence pour le cluster $SFe_3(CO)_{10}$ (5).

Nous avons essayé par la RMN du ^{13}C à basse température d'observer les raies de résonance des deux formes limites, mais même à -80°C l'échange des ligands est encore suffisamment rapide pour ne noter qu'un élargissement du pic de résonance des groupements CO.

Profitant du fait que les formes A ou B sont stabilisées à l'état solide, nous nous sommes proposés de déterminer par diffraction des rayons X, les structures 8a et 8b pour mieux

cerner les modifications structurales découlant des deux modes de liaisons du groupement CO pontant et pour essayer de déterminer quel était le facteur qui stabilisait à l'état solide l'une ou l'autre forme.
Actuellement, seule la détermination de la structure de 8a a été effectuée et nous allons maintenant la décrire.

IV.I.A.3. Description structurale du complexe 8a

L'étude structurale par diffraction des rayons X a été effectuée au laboratoire de Cristallochimie de l'Université de Rennes par J.Y. le Marouille à partir d'un monocristal qui a été préparé au laboratoire par cristallisation dans l'éther. Nous ne discuterons ici que des principales caractéristiques de cette structure.
La molécule cristallise dans le groupe d'espace orthorombique P_{BCA}. Les paramètres de la maille sont :

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$Z = 8$	$V = 6\ 918{,}8\ \text{Å}^3$
$a = 12{,}069\ \text{Å}$	$b = 21{,}352\ \text{Å}$	$c = 26{,}848\ \text{Å}$

La densité calculée pour huit motifs par maille est de 1,563. L'affinement des données a conduit à des facteurs R = 0,077 et RW = 0,086. Nous avons fait figurer dans les tableaux (IV.3) et (IV.4) les valeurs des angles et des distances de liaisons qui présentent le plus d'intérêt sur le plan structural. Une vue perspective du complexe 8a est présentée sur la figure IV.3.
La structure de la partie anionique consiste en un triangle d'atomes de fer, chacun étant lié à trois CO terminaux. De part et d'autre du plan de ce triangle on trouve le ligand éthylidyne et le ligand CO qui sont μ_3 liés. Ceci confirme donc nos observations spectrographiques pour le composé 8a.

L'examen des distances fer-fer montre qu'elles sont

Fe(1) - Fe(2) = 2,532	Fe(1) - C(1) = 1,837	C(1) - O(1) = 1,127
Fe(1) - Fe(3) = 2,544	Fe(1) - C(2) = 1,820	C(2) - O(2) = 1,121
Fe(2) - Fe(3) = 2,543	Fe(1) - C(3) = 1,805	C(3) - O(3) = 1,107
Fe(1) - C (10)= 2,015	Fe(2) - C(4) = 1,817	C(4) - O(4) = 1,104
Fe(2) - C (10)= 2,142	Fe(2) - C(5) = 1,791	C(5) - O(5) = 1,150
Fe(3) - C (10)= 2,104	Fe(2) - C(6) = 1,788	C(6) - O(6) = 1,140
Fe(1) - C (11)= 1,945	Fe(3) - C(7) = 1,818	C(7) - O(7) = 1,089
Fe(2) - C (11)= 1,914	Fe(3) - C(8) = 1,798	C(8) - O(8) = 1,139
Fe(3) - C (11)= 1,972	Fe(3) - C(9) = 1,786	C(9) - O(9) = 1,133
	C(10) - O(10) = 1,169	
	C(11) - C(12) = 1,495	

Tableau IV.3. Principales distances interatomiques (Å)

Fe(3) - Fe(1) - Fe(2) = 60,1	Fe(1) - C(11) - Fe(2) = 82,0
Fe(1) - Fe(2) - Fe(3) = 60,2	Fe(1) - C(11) - Fe(3) = 81,0
Fe(2) - Fe(3) - Fe(1) = 59,7	Fe(2) - C(11) - Fe(3) = 81,7
Fe(1) - C(10) - Fe(2) = 75,0	Fe(1) - C(10) - O(10) = 140,0
Fe(1) - C(10) - Fe(3) = 76,2	Fe(2) - C(10) - O(10) = 132,6
Fe(2) - C(10) - Fe(3) = 73,6	Fe(3) - C(10) - O(10) = 133,0
Fe(1) - C(11) - C(12) = 131,8	
Fe(2) - C(11) - C(12) = 132,4	
Fe(3) - C(11) - C(12) = 128,8	

Tableau IV.4. Principaux angles de liaisons (°)

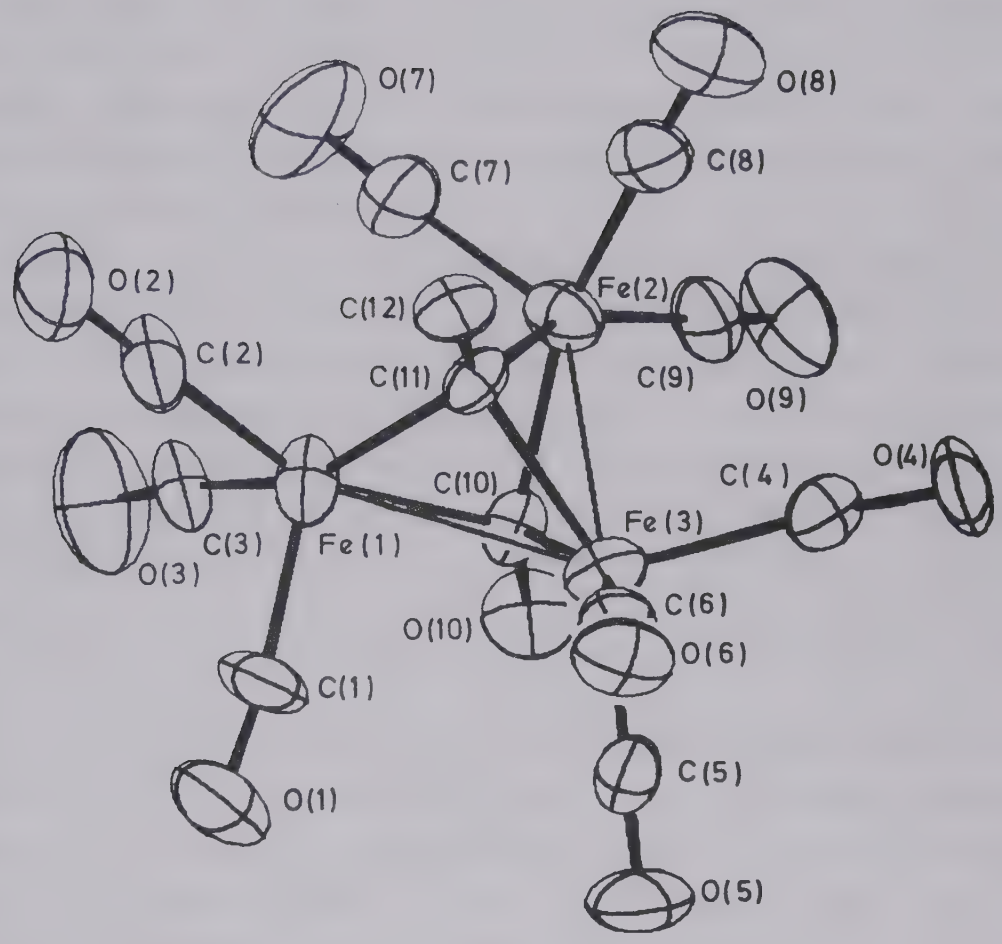


Figure IV-3 : Vue perspective de la partie anionique du complexe $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$

sensiblement égales et les angles Fe - Fe - Fe sont voisins de 60°. La valeur moyenne de la distance fer-fer (2,540 Å) est voisine de celle observée pour les complexes
$[Fe_3(CO)_6(\mu - CO)_2 (\mu_3 - CCH_3) (\eta\ C_5H_5)]$ (6)(7) (2,543 Å),
$Fe_3(CO)_6 (\mu CO)_2 (\mu_3 - CC_2H_5) (\eta - C_5H_2 (CH_3)_2C_2H_3)$ (8)(2,541 Å)
et $[Fe_3(CO)_9 (\mu - CO)(\mu_3 - CH)]^-$ (2) (2,557 Å).
Elle est par contre légèrement plus courte que dans le complexe $H_3Fe_3(CO)_9 CCH_3$(10) (2,618 Å). Ce dernier résultat est une illustration supplémentaire de l'allongement observé pour une liaison métal-métal, lorsque les deux centres métalliques sont pontés par un ligand hydrure.

Si l'on examine maintenant les liaisons du carbone du ligand éthylidyne avec les trois fers, on observe que les distances sont sensiblement égales et comparables avec celles déterminées pour des complexes trinucléaires du fer contenant un ligand alkylidyne (2) (6) (7) (8) (10). La valeur de la distance C_{11}-C_{12}(1,495 Å) est aussi comparable aux valeurs de la littérature (7) (8) (10) et proche d'une liaison C-C simple. Les angles de liaison $FeC_{11}Fe$ sont voisins et la valeur observée est aussi comparable aux valeurs déjà déterminées dans la littérature.
Le carbone C_{10} du ligand CO μ_3 lié est lié de façon quasi symétrique aux trois atomes de fer comme cela a été déjà observé pour $SFe_3(CO)_{10}$ (5) et au contraire de ce que l'on trouve pour $[Fe_3(CO)_9 (\mu - CO) (\mu_3-CO)]^{2-}$ (9). La distance $C_{10} - O_{10}$ (1,169 Å) est légèrement plus longue que celle observée pour les CO terminaux dans la même molécule (distance moyenne 1,123 Å) ce qui est normal pour un CO μ_3 lié.
Si l'on considère les angles autour du carbone C(10), on note que les angles de liaisons $FeC_{10}Fe$ sont inférieurs aux angles $FeC_{11}Fe$, compte tenu du fait que le carbone C_{10} est plus éloigné du plan des trois fers que le carbone C_{11} (1,483 et 1,275 Å respectivement). Ceci peut être attribué au fait que pour le ligand CO on a une interaction à quatre centres et deux électrons.
On peut noter de plus que la liaison C-O n'est pas tout à fait

perpendiculaire au plan de trois fers, mais légèrement inclinée vers la liaison Fe_2-Fe_3.
Les liaisons fer-carbonyles terminaux sont sensiblement identiques et les valeurs déterminées correspondent aux valeurs habituelles.
Pour le cation $[P(C_6H_5)_4]^+$ la structure trouvée est celle attendue et il n'y a pas d'interaction notable entre le cation et l'anion.

En résumé, l'action de l'acétylène avec $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ conduit d'une part à une espèce dinucléaire contenant un ligand vinyl μ_2 lié et à une espèce trinucléaire où de façon inattendue on observe un réarrangement de l'acétylène en ligand éthylidyne.

Il apparaît donc ici comparé à $H_2Os_3(CO)_{10}$ une réactivité toute particulière. En effet, ce dernier donne à température ordinaire seulement un complexe trinucléaire contenant un ligand vinyl μ_2 lié.

De plus, la transformation de ce ligand vinyl en ligand μ_3 éthylidyne nécessite d'opérer à chaud et sous pression d'hydrogène en passant par la formation intermédiaire d'un complexe $H_2Os_3(CO)_9$ (μ_3 - CCH_2) (1) (11).

Cette facilité de transformation de l'acétylène en ligand éthylidine semble une caractéristique des clusters hydrures de la première période, car un phénomène similaire a été observé à partir du cluster $HCo_3(CO)_9$ (12).

IV.I.A.4. Comportement thermique du complexe $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3]^- C^+$: 8.

$C^+ = [N(CH_3)_4]^+$, $[P(C_6H_5)_4]^+$

Comme dans le cas des alcynes disubstitués nous avons étudié le comportement thermique du complexe 8. Ce dernier, lorsqu'il est porté à reflux dans l'acétone, évolue lentement

vers la formation d'un autre produit 9 de couleur brun-rouge.

Identification structurale du complexe 9

Le complexe 9 dont l'analyse pondérale (Tableau IV.5) est en faveur d'une structure trinucléaire, présente en infrarouge (Tableau IV.6) seulement des bandes attribuables à des groupements carbonyles terminaux. De plus, en RMN du proton on observe à champ fort la présence d'un triplet d'intensité un par rapport au groupement cationique à -17,2 ppm et la présence d'un doublet à 4,6 ppm et dont l'intensité présente la valeur de deux hydrogènes.

Ces données sont en accord soit avec la structure 9a (Figure IV.4) analogue à ce qui a été observé pour les alcynes secondaires, soit avec la structure 9b (Figure IV.5) contenant le ligand vinylidène μ_3 lié comme le rearrangement observé pour $HOs_3(CO)_{10}$ $CHCH_2$(1). Cette ambiguité a été levée grâce à l'utilisation de la RMN du ^{13}C (Tableau IV.6). En effet, on observe en plus du pic à 214,6 ppm pour les ligands CO, la présence d'un pic à 72,9 ppm qui se transforme en un triplet en RMN de ^{13}C non découplée du proton, avec une constante de couplage J_{C-H} = 157,4 Hz et d'un pic à 253,4 ppm caractéristique d'un carbone lié à deux centres métalliques (13). Ces données sont en accord avec la présence d'un groupement vinylidène CCH_2 et donc de la structure 9b (Figure IV.5) dans laquelle l'hydrure ponte Fe(2) et Fe(3) afin de tenir compte de l'équivalence des deux hydrogènes du groupement vinylidène.
On ne peut pas toutefois exclure un phénomène de fluxionalité du ligand hydrure entre les positions Fe(2) - Fe(3) et Fe(1) - Fe(3) ou Fe(1) - Fe(2) qui rendrait compte de l'équivalence des hydrogènes CH_2. D'ailleurs, l'observation d'une seule résonance en RMN du ^{13}C pour les groupements CO montre que la molécule est fluxionnelle. Un tel phénomène a été mis en évidence pour $H_2Os_3(CO)_9$ μ_3CCH_2(14).

On peut remarquer que dans le cas de l'osmium le ligand vinylidène μ_3 lié est obtenu soit par action de

l'éthylène à chaud sur $Os_3(CO)_{12}$, soit par chauffage de $HOs_3(CO)_{10}(\mu_2CHCH_2)$ (1) (14).

En résumé au cours de cette réaction la perte d'un groupement CO est donc compensée par la formation d'un ligand hydrure, résultant de l'activation de la liaison C-H, pontant deux atomes de fer et transformation du ligand éthylidyne à trois électrons en ligand vinylidène μ_3 lié à quatre électrons.

On pouvait se demander si cette transformation d'un ligand éthylidyne en ligand vinylidène était réversible, à savoir si par action de l'oxyde de carbone on pouvait reformer le composé 8. C'est effectivement le cas et de plus, cette réaction est très facile puisqu'elle a lieu sous pression atmosphérique de CO et à température ordinaire.

Il faut noter par contre que dans le cas de $H_2Os_3(CO)_9(\mu_3\ CCH_2)$ le passage à $H_3Os_3(CO)_9\ CCH_3$ nécessite des conditions plus sévères puisqu'il est nécessaire de chauffer à 100°C sous atmosphère d'hydrogène (11).
Il ne s'agit toutefois pas de réactions analogues puisque dans ce dernier cas c'est par action de l'hydrogène que l'on obtient cette transformation.

Cette réversibilité observée dans le cas du complexe du fer montre que la liaison fer-hydrogène est labile, ce que l'on attend raisonnablement pour une liaison hydrure-métal de transition de la première période.

IV.I.B. REACTIVITE DE $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ AVEC LE PHENYLACETYLENE -

Jusqu'à maintenant nous avons étudié la réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ avec certains alcynes disubstitués et

l'acétylène. Dans ces réactions le nombre et la nature des produits de réactions dépendent de la nature de l'alcyne. En effet dans le cas des alcynes disubstitués, à température ordinaire, on observe un seul produit de réaction trinucléaire contenant le ligand vinyl μ_2 lié. Par contre dans le cas de l'acétylène on a deux produits de réaction l'un trinucléaire contenant un groupement éthylidyne et l'autre dinucléaire avec le ligand vinyl μ_2 lié.
On observe ainsi dans chaque cas un réarrangement différent de l'acyne à l'intérieur du complexe. Il était donc intéressant de considérer le cas intermédiaire celui des alcynes monosubstitués et pour cela nous avons choisi le phénylacétylène. Rappelons que dans le cas de l'osmium, on obtient deux produits trinucléaires renfermant l'un le ligand vinylique μ_2 lié : $HOs_3(CO)_{10}\ CHCHC_6H_5$, l'autre, un ligand acétylure μ_2 lié : $HOs_3(CO)_{10}\ CCC_6H_5$ (14).

IV.I.B.1. Réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)]$ vis à vis du phénylacétylène à température ordinaire

Le complexe $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ réagit avec le phénylacétylène à température ordinaire dans l'acétone en donnant deux produits de réactions $\underset{\sim}{10}a$ et $\underset{\sim}{10}b$. Seul le composé $\underset{\sim}{10}b$ a été isolé. Quant au complexe $\underset{\sim}{10}a$, son spectre infrarouge dans la région des CO terminaux laisse supposer une structure analogue au complexe $\underset{\sim}{8}$.

Identification spectrographique et détermination structurale du spectre $\underset{\sim}{10}b$

En infrarouge (Tableau IV.7) ce produit présente dans la région des fréquences de vibrations des groupements carbonyles, en plus des CO terminaux une bande à 1735 cm^{-1} caractéristique d'un groupement carbonyle lié à deux centres métalliques.

Les données spectrographiques RMN du proton sont en accord avec la présence d'un groupement vinylique. En effet on note la présence des pics suivants :

- Un multiplet centré à 7,15 ppm et dont l'intensité par rapport au groupement cationique $[P(C_6H_5)_4]^+$ présente la valeur de 5 hydrogènes. Il s'agit du groupement phényl.
- Un doublet à 8,65 ppm d'intensité un et de constante de couplage J = 12 Hz.
- Un doublet à 3,73 ppm dont l'intensité est de un hydrogène. La constante de couplage J = 12 Hz.

Ces données montrent que les deux hydrogènes sont en position trans.
L'analyse pondérale (Tableau IV.8) est en accord avec une structure dinucléaire de formule :

$[Fe_2(CO)_7\ CHCHC_6H_5][P(C_6H_5)_4]$. La structure de ce produit est semblable à celle des produits $\underset{\sim}{6}$ de type $[Fe_2(CO)_7\ CR_1\ CHR_2][P(C_6H_5)_4]$. Nous proposons donc pour le complexe $\underset{\sim}{10}$b la structure présentée dans la figure III.3 A ($R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$).

IV.I.B.2. Réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ avec le phénylacétylène à reflux dans l'acétone.

Nous avons vu que le complexe $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ réagit avec le phénylacétylène à température ordinaire en donnant deux produits, l'un dinucléaire $\underset{\sim}{10}$b l'autre $\underset{\sim}{10}$a un produit qui, d'après les données spectrographiques infrarouge pourrait être un composé trinucléaire, avec une structure semblable à celle du produit $\underset{\sim}{8}$. Sachant que ce dernier se transforme par simple chauffage en produit $\underset{\sim}{9}$ et pour vérifier notre hypothèse concernant la nature de $\underset{\sim}{10}$a, nous avons étudié la réactivité

Composés	IR (νCO)(cm^{-1}) (a)	RMN ^1H (ppm) (b)
$[Fe_2(CO)_7\ CHCHC_6H_5]$ $[P(C_6H_5)_4]$ 10b	2026 m, 1978 F, 1930 F large 1735 m large	C_6H_5 : 7,15 (m) FeCH : 8,65 (d). J_{H-H}=12Hz CH : : 3,73 (d). J_{H-H}=12Hz
$[HFe_3(CO)_9\ CCHC_6H_5]$ $[P(C_6H_5)_4]$ 11	2046 m, 2002 F, 1977 F 1955 F, 1937 ep, 1910 f ep	C_6H_5 : 7,1 (m) H : - 17,1(d) J_{H-H} = 2,8Hz
$[Fe_3(CO)_{10}CCH_2C_6H_5]$ $[P(C_6H_5)_4]$ 10a	2053f, 2000F, 1985ep 1965 m, 1755 f, 1660 f	C_6H_5 : 7,32 (m) CH_2 : 5,95 (s)

(a) en solution dans le dichlorométhane

(b) en solution dans l'acétone deutériée

Tableau IV.7. Données spectrographiques infrarouge et RMN du proton des produits 10 et 11

Composés	Couleur	R (a)	Analyses pondérales (b) C %	H %	Fe %
$[Fe_2(CO)_7CHCHC_6H_5][P(C_6H_5)_4]$ 10b	rouge	40	(62,40) 62,40	(3,60) 3,57	(15,93) -
$[HFe_3(CO)_9CCHC_6H_5][P(C_6H_5)_4]$ 11	marron	40	(57,07) 56,64	(3,13) 3,20	(19,48) 19,48
$[Fe_3(CO)_{10}CCH_2C_6H_5][P(C_6H_5)_4]$ 10a	marron	-	(56,63) 57,03	(3,03) 2,97	-

(a) R = rendement (b) les valeurs théoriques sont mises entre parenthèses

Tableau IV.8. Données physiques des produits 10 et 11

de $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ avec le phénylacétylène à reflux dans l'acétone.

Cette réaction conduit à deux complexes qui ont été isolés et caractérisés ; le produit 10b et un nouveau produit 11.

Identification spectrographique et détermination structurale du complexe 11

Le spectre infrarouge de 11 montre seulement la présence des bandes des carbonyles terminaux dans la région des vibrations des CO. On note en plus que le spectre est tout à fait semblable à celui du produit 9 $[HFe_3(CO)_9CCH_2]^-$

Les données spectrographiques RMN du proton (Tableau IV.7) montrent la présence d'un groupement phényl et d'un hydrure couplé avec un hydrogène (J = 2Hz). Ceci suggère la présence d'un groupement alkylidène $CCHC_6H_5$, le signal de l'hydrogène pouvant être masqué par la résonance des groupements phenyls $(H_2Os_3(CO)_{10}\ CC\underline{H}C_6H_5$: $\delta_{\underline{H}}$ = 8,5 ppm (1)

L'analyse pondérale (Tableau IV.8) est en accord avec la formule $[HFe_3(CO)_9CCHC_6H_5][P(C_6H_5)_4]$. Nous proposons donc une structure semblable à celle du produit 9 présentée ci-dessous (Figure IV.6).

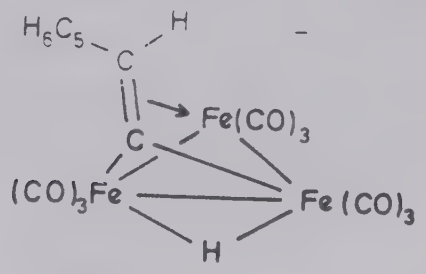


Figure IV-6 : Structure du complexe anionique $[HFe_3(CO)_9CCHC_6H_5]^-$

En résumé au cours de cette réaction on a formation de deux produits ; un complexe dinucléaire 10b renfermant un ligand vinyl μ_2 lié et un autre 11, trinucléaire possédant un groupement vinylidène μ_3 lié.
Il semble donc que les réactions de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ avec le phénylacétylène à reflux dans l'acétone et aussi à température ordinaire conduisent aux mêmes familles de produits que ceux rencontrés lors de la réaction de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ avec l'acétylène.
Pour poursuivre cette analogie et comme dans le cas de : $[HFe_3(CO)_9CCH_2]^-$ nous avons étudié la réactivité de : $[HFe_3(CO)_9CCHC_6H_5][P(C_6H_5)_4]$ vis-à-vis du monoxyde de carbone afin de savoir si cette réaction conduit au produit 10a.

IV.I.B.3. Réactivité de $[HFe_3(CO)_9CCHC_6H_5][P(C_6H_5)_4]$ vis-à-vis du CO

Le complexe 11 réagit dans l'acétone à température ordinaire avec le monoxyde de carbone, mais la réaction est lente et nécessite une pression de CO de 20 atmosphères. Au bout de 12 heures, elle est complète. Le produit de réaction de couleur marron est obtenu après cristallisation dans le méthanol. L'analyse pondérale de ce produit est en accord avec la formule $[Fe_3(CO)_{10}CCH_2C_6H_5][P(C_6H_5)_4]$.
Des données spectrographiques infrarouge de ce produit en solution dans la région des CO, on note en plus des bandes de vibrations des CO terminaux déjà observées pour 10a la présence de deux bandes larges et faibles à 1755 cm^{-1} et 1660 cm^{-1} caractéristiques respectivement d'un CO doublement ponté et d'un CO triplement ponté. Par contre à l'état solide dans la région des CO ponts la présence d'une seule bande à 1665 cm^{-1} caractéristique d'un CO triplement ponté est observée.
Ce phénomène a été déjà rencontré dans le cas de : $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$ pour lequel on a supposé en

solution la présence d'un équilibre entre deux formes, une renfermant un CO doublement ponté et l'autre un CO triplement ponté et à l'état solide la présence d'un CO triplement ponté. D'autre part, les données spectrographiques RMN du ^1H sont en accord avec la présence du groupement $CH_2C_6H_5$: on note la présence d'un singulet d'intensité 2 à 5,95 ppm et d'un multiplet d'intensité 5 à 7,32 ppm. Nous proposons pour ce complexe le même type de structures que pour le complexe $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$ (Figure IV.2).

IV.I.C. PROBLEME DU MECANISME DE LA TRANSFORMATION D'UN LIGAND ALCYNE VRAI EN LIGAND ALKYLIDYNE AU SEIN DU CLUSTER $[HFe_3(CO)_{11}]^-$

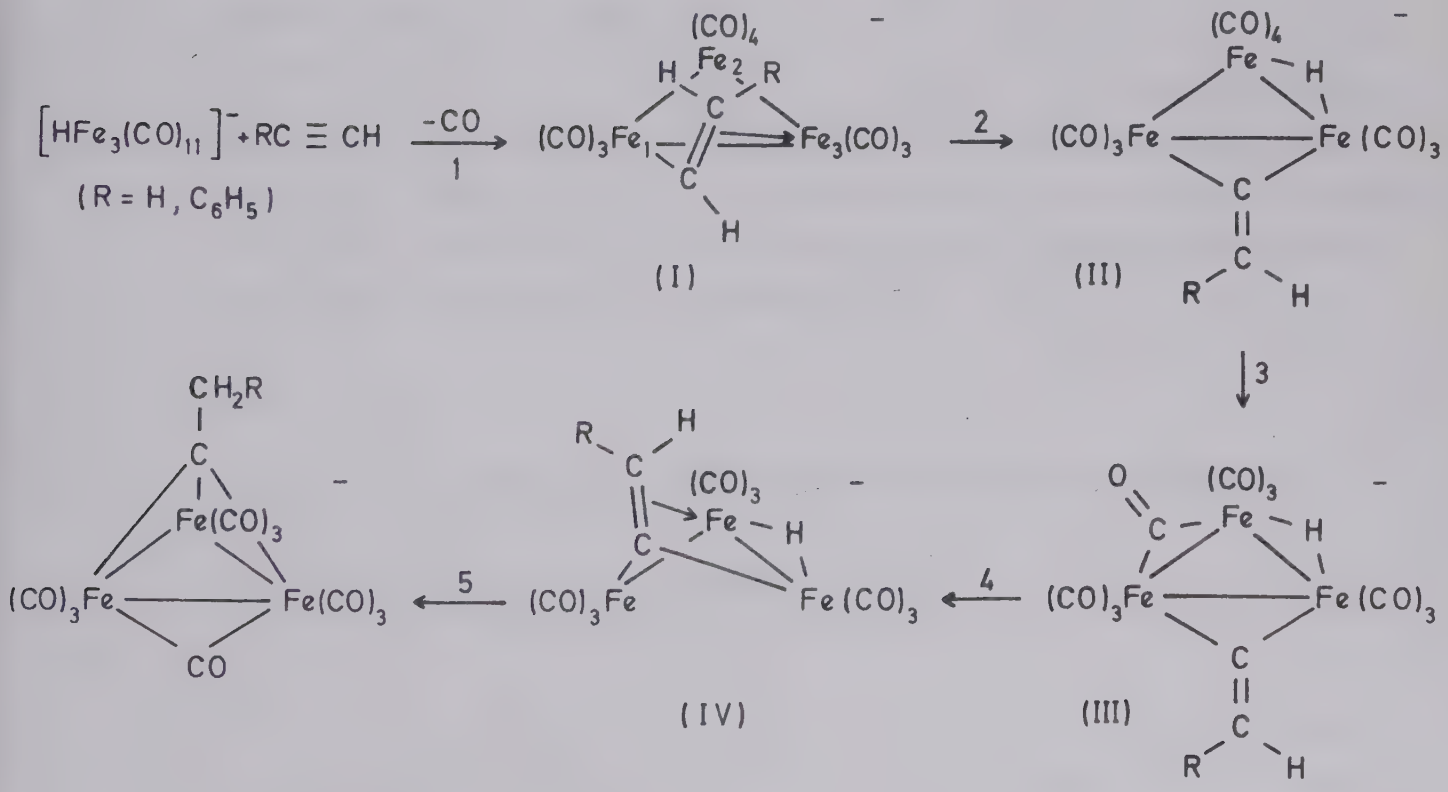
Nous venons de voir que la caractéristique de la réaction des alcynes vrais avec $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ est leur facile transformation en ligand alkylidyne. Reste à établir le mécanisme de cette transformation. Pour cela il semble raisonnable d'admettre que la première étape est, comme dans le cas des alcynes secondaires, la formation d'un complexe trinucléaire contenant un ligand vinyl μ_2 lié. Cette hypothèse est fortifiée par le fait que le deuxième type de produit isolé dans ces réactions est un composé dinucléaire contenant le ligand vinyl μ_2 lié.

De plus, compte tenu de nos observations sur la transformation du ligand vinylidène en ligand alkylidyne par action de CO, il semble raisonnable d'admettre que l'on passe par une étape dans laquelle le ligand vinyl μ_2 lié est transformé en ligand vinylidène par activation C-H. Les réactions ayant été effectuées en tube fermé, il n'était pas exclu que cette transformation ait lieu par départ d'un ligand CO, ligand qui se

recombinerait ensuite pour conduire aux complexes $[Fe_3(CO)_{10}(\mu_3 CCH_2R)]^-$ (comme nous l'avons observé lors du passage du complexe 9 au composé 8).

Pour tester cette hypothèse nous avons, profitant de la faible volatilité du phénylacétylène, effectué sous vide dynamique la réaction de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ avec cette alcyne en solution dans la méthylpropylcétone. Nous n'avons pas observé de différence de réactivité et obtenu le même mélange des complexes 10a et 10b.

La transformation de l'alcyne a donc lieu sans nécessiter le départ momentané d'une molécule de CO. Compte tenu de ces observations nous proposons le mécanisme représenté dans le schéma suivant :



A partir du complexe (I), par migration de l'hydrogène du carbone lié au fer (1) vers la liaison Fe(2) - Fe(3) on obtient le complexe (II) contenant un ligand vinylidène μ_2 lié. Pour que la transformation en ligand alkylidyne ait lieu, il faut que le ligand vinylidène devienne μ_3 lié, ce qui peut être réalisé par les étapes 3 et 4 sans départ de CO. Dans ces deux étapes la création d'un stie vacant au niveau de Fe(2) peut résulter de la migration d'un CO vers Fe(1) passant par l'intermédiaire (III).
Dans l'intermédiaire (IV) la conservation de la règle de 18 électrons de valence conduit à admettre la rupture de la liaison Fe(1) - Fe(3). Après insertion de l'hydrogène pour conduire au ligand alkylidyne, il y aura reformation de la liaison Fe(1) - Fe(3) et obtention du produit final.

En résumé les différentes observations expérimentales nous amènent à proposer un mécanisme de transformation des alcynes vrais en ligand alkylidyne dans lequel on est amené à admettre une étape d'ouverture et de fermeture d'une liaison métal-métal. Un tel phénomène de coupure et de rétablissement de liaison métal-métal a déjà été mis en évidence dans des additions réversibles de ligands donneurs sur certains clusters (15) (16). Dans notre cas la stabilité du cluster serait maintenue par le ligand vinylidène μ_2 lié.

IV.II. - REACTIVITE DES COMPLEXES TRINUCLEAIRES OBTENUS AVEC L'HYDROGENE MOLECULAIRE -

Un des buts de l'étude de la réactivité des clusters vis-à-vis des alcènes et des alcynes est comme nous l'avons vu une approche de modèles de réactions sur les surfaces métalliques. Dans ce chapitre, l'étude de l'action de l'acétylène sur

$[HFe_3(CO)_{11}]^-$ nous a conduit à isoler deux types de clusters contenant soit un ligand alkylidyne μ_3 lié, soit un ligand vinylidène μ_3 lié. Ces deux configurations étant envisageables sur une surface métallique, nous nous sommes intéressés à l'étude de leur comportement vis-à-vis de l'hydrogène moléculaire.

IV.II.1. Cas de $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$: 8

Le complexe 8a en solution dans l'acétone est chauffé à 70°C pendant 4 heures sous une pression de 10 atmosphères d'hydrogène.
L'analyse par chromatographie en phase vapeur montre la présence d'éthane. Dans la solution on note une décomposition assez importante et de plus le complexe $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ est mis en évidence.
Il faut noter que malgré que la température de la réaction soit de 70°C, le suivi de son évolution par spectrographie infrarouge n'a montré à aucun moment la présence de $[HFe_3(CO)_9CCH_2]^-$
Le fait qu'en fin de réaction on ait isolé $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ pouvait laisser espérer que l'hydrogénation de l'acétylène en éthane pourrait dans les mêmes conditions être catalytique.
Il n'en est rien et ceci semble dû au fait que le complexe $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3]^-$ réagit avec un excès d'acétylène pour conduire à des composés qui n'ont pu être identifiés.

En résumé l'action de l'hydrogène moléculaire sur le cluster contenant le ligand éthylidyne conduit comme on pouvait s'y attendre à la formation d'éthane.
Un tel type d'observation avait été déjà noté à partir des complexes $Co_3(CO)_9CR$ mais dans ce cas par activation photochimique des composés (17).

IV.II.2. Cas de $[HFe_3(CO)_9CCH_2][P(C_6H_5)_4]$: 9

On a opéré dans les mêmes conditions que précédemment. L'examen de la phase vapeur par chromatographie met en évidence un mélange d'éthane et d'éthylène, ce dernier étant majoritaire. En solution par spectrographie infrarouge, on identifie de façon inattendue le complexe $[Fe_3(CO)_9COC_2H_5]^-$. Il a de plus été isolé et son identification a été confirmée par RMN du proton.

L'origine de ce complexe n'est pas très claire, car il peut résulter soit de l'action de l'éthylène libéré sur $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ formé, soit de l'action conjuguée sur 9 de l'hydrogène et du CO libéré par la décomposition d'une partie du cluster et il est difficile de trancher entre ces deux hypothèses.

Sa présence perturbe l'analyse des résultats de l'hydrogénation du ligand vinylidène, car nous avons vu que sous l'action de l'hydrogène il libère lui aussi de l'éthane. Pour essayer de s'affranchir de ce problème et après avoir vérifié que le styrène même à 70°C ne réagissait pas avec $[HFe_3(CO)_{11}]^-$, nous avons étudié le comportement de $[HFe_3(CO)_9CCHC_6H_5]^-$ sous hydrogène.

IV.II.3. Cas de $[HFe_3(CO)_9CCHC_6H_5][P(C_6H_5)_4]$: 11

Toujours dans les mêmes conditions que précédemment, ce cluster libère du styrène et de l'éthylbenzène.

En début de réaction, le styrène est formé majoritairement et il diminue progressivement en faveur de l'éthylbenzène.

Ceci laisse supposer que le cluster réagit avec l'hydrogène pour donner le styrène et que celui-ci est ensuite hydrogéné en éthylbenzène soit par $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ que l'on trouve dans le milieu réactionnel, soit plus probablement par les particules métalliques résultant de la décomposition d'une partie

des complexes.

Ceci semble confirmé par le fait que si l'on effectue la réaction à température ordinaire, on observe la formation lente et pratiquement exclusive du styrène.
En résumé, il semble donc que le ligand vinylidène μ_3 lié conduise sous atmosphère d'hydrogène à la formation de l'alcène, la formation d'alcane résultant de réaction secondaires.

En conclusion de cette étude sur l'action de l'hydrogène sur des clusters contenant un ligand éthylidyne ou un ligand vinylidène, nous avons pu mettre en évidence que le ligand éthylidyne conduit de façon spécifique à la formation d'éthane. Par contre pour le ligand vinylidène, bien qu'il semble que la formation initiale d'alcène soit aussi spécifique, des réactions secondaires de l'alcène libéré rendent les conclusions moins sûres.

IV.III. - PARTIE EXPERIMENTALE -

IV.III.1. Préparation des produits 7 et 8.

Dans un tube de schlenck 1 g de $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ (1,22 mmoles) (ou 1 g de $[HFe_3(CO)_{11}][N(CH_3)_4]$ (1,81 mmoles) est mis en solution dans l'acétone sous agitation. Le tube est mis en dépression et par l'intermédiaire d'une seringue on introduit de l'acétylène en excès. La réaction est complète après 8 heures d'agitation à température ambiante.
Après évaporation à sec, la cristallisation est faite de la façon suivante :

- Dans le cas où la partie cationique est $[P(C_6H_5)_4]^+$, la cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éther donne des cristaux orangés de $[Fe_2(CO)_7CHCH_2][P(C_6H_5)_4]$. Après évaporation de la solution et cristallisation dans l'éther, on obtient des cristaux rouges bruns de $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$.
- Dans le cas où la partie cationique est $[N(CH_3)_4]^+$, la cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éther donne des cristaux noirs de $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][N(CH_3)_4]$. La concentration de la solution mère dépose des cristaux orangés de $[Fe_2(CO)_7CHCH_2][N(CH_3)_4]$.

IV.III.2. Préparation du produit 9

Dans un tube à réaction 1 g de 8a (1,22 mmole) (ou 1 g de 8b (1,82 mmoles)) est mis en solution dans l'acétone sous atmosphère d'azote. La solution est portée à reflux pendant 16 heures, puis elle est filtrée et évaporée à sec. La

cristallisation dans un mélange dichlorométhane-éther donne un produit marron 9a (dans le cas de 8b la cristallisation dans le méthanol donne un produit 9b de couleur rouge).

IV.III.3. Préparation des produits 10a et 10b .

A 1 g (1,22 mmoles) du complexe $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$ mis en solution dans l'acétone à température ambiante sous azote, on ajoute un léger excès (140 µl (1,34 mmoles) de phénylacétylène. Le mélange est agité sous azote pendant 3 heures. Par cristallisation à -20°C dans le méthanol on isole un produit rouge 10b. Le produit 10a contenu dans la solution restante n'a pas pu être isolé.

IV.III.4. Préparation du produit 11.

Dans un tube à réaction, on place 1 g(1,22 mmoles) du complexe $[HFe_3(CO)_{11}][P(C_6H_5)_4]$. Puis on ajoute un léger excès de phénylacétylène (140 µl (1,34 mmole)). L'ensemble est porté à reflux pendant 5 heures. La solution est ensuite filtrée puis évaporée à sec. Le produit 11 est obtenu par cristallisation dans le méthanol. La solution mère contient le produit 10b.

IV.III.5. Réactions sous pression d'hydrogène

Elles ont été effectuées dans un autoclave de 100 ml fabriqué à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Lyon. Il est équipé d'une vanne de soutirage de la phase gazeuse et d'une vanne de soutirage de la phase liquide permettant de suivre l'avancement des réactions de manière aisée.

B I B L I O G R A P H I E

1. *A.J. Deeming, S. Hasso et M. Underhill, J.C.S. Dalton, (1975), 1614.*

2. *J.W. Kolis, E.M. Holt, M. Drezdzon, K.H. Whitmire et D.F. Shriver, J.Am. Chem. Soc., 104, (1982), 6134.*

3. *M.J. Chetcuti, P.AM. Chetcuti, J.C. Jeffery, R.M. Mills, P. Mitrarachachon, S.J. Pickering, F.G.A. Stone et P. Woodward, J.C.S. Dalton, (1982), 699.*

4. *B.F.G. Johnson et R.E. Benfield,Transition metal cluster, John Wiley et sons (1980), 471.*

5. *L. Marko, T. Madach et H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem., 190, (1980), C67.*

6. *P. Brun, G.M. Dawkins, M. Green, R.M. Mills, J.Y. Salaün, F.G.A. Stone et P. Woodward, J.C.S. Chem. Comm., (1981), 966.*

7. *L.V. Rybin, E.R. Petrovskaya, Yu.T. Struchkov, A.S. Batsanov et M.I. Rybinskaya, J. Organomet. Chem., 226, (1982), 63.*

8. *S. Aime, L. Milone et E. Sappa et A. Tiripicchio, J.C.S. Dalton, (1977), 227.*

9. *F. Yip-Kwai Lo, G. Longoni, P. Chini, L.D. Lower et L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), 7691.*

10. *K.S. Wong, K.J. Haller, T.K. Dutta, D.M. Chipman et T.P. Fehlner, Inorg. Chem., 21, (1982), 3197.*

11. *A.J. Deeming et M. Underhill, J.C.S. Chem. Comm. (1973), 277.*

12. *G. Fachinetti, S. Pucci, PF. Zanazzi et U. Methang, Angew. Chem. Intern.Ed, 18, (1979), 619.*

B I B L I O G R A P H I E

1. *A.J. Deeming, S. Hasso et M. Underhill, J.C.S. Dalton, (1975), 1614.*

2. *J.W. Kolis, E.M. Holt, M. Drezdzon, K.H. Whitmire et D.F. Shriver, J.Am. Chem. Soc., 104, (1982), 6134.*

3. *M.J. Chetcuti, P.AM. Chetcuti, J.C. Jeffery, R.M. Mills, P. Mitrarachachon, S.J. Pickering, F.G.A. Stone et P. Woodward, J.C.S. Dalton, (1982), 699.*

4. *B.F.G. Johnson et R.E. Benfield,Transition metal cluster, John Wiley et sons (1980), 471.*

5. *L. Marko, T. Madach et H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem., 190, (1980), C67.*

6. *P. Brun, G.M. Dawkins, M. Green, R.M. Mills, J.Y. Salaün, F.G.A. Stone et P. Woodward, J.C.S. Chem. Comm., (1981), 966.*

7. *L.V. Rybin, E.R. Petrovskaya, Yu.T. Struchkov, A.S. Batsanov et M.I. Rybinskaya, J. Organomet. Chem., 226, (1982), 63.*

8. *S. Aime, L. Milone et E. Sappa et A. Tiripicchio, J.C.S. Dalton, (1977), 227.*

9. *F. Yip-Kwai Lo, G. Longoni, P. Chini, L.D. Lower et L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), 7691.*

10. *K.S. Wong, K.J. Haller, T.K. Dutta, D.M. Chipman et T.P. Fehlner, Inorg. Chem., 21, (1982), 3197.*

11. *A.J. Deeming et M. Underhill, J.C.S. Chem. Comm. (1973), 277.*

12. *G. Fachinetti, S. Pucci, PF. Zanazzi et U. Methang, Angew. Chem. Intern.Ed, 18, (1979), 619.*

13. G.M. Dawkins, M. Green, J.C. Jeffery et P.G.A. Stone, J.C.S. Chem. Comm., (1980), 1120.

14. A.J. Deeming et M. Underhill, J.C.S. Dalton, (1974),1515.

15. G. Hutlner, J. Schneider, H.D. Muller, G. Mohr, J. Von Seyerl et L. Wohfart. Angew. Chem., Intern. Ed. 18, (1979), 76.

16. R.D. Adams et Li-Wu Yang, J.Am. Chem. Soc., 105 (1983), 235 et références citées.

17. G.L. Geoffroy et R.A. Epstein, Inorg. Chem., 16, (1977), 2795.

CHAPITRE V

A. ETUDE DE LA REACTIVITE DES COMPLEXES

$[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$ ET $[HFe_3(CO)_9CCH_2][P(C_6H_5)_4]$

VIS A VIS DES REACTIFS ELECTROPHILES

H^+, $C_2H_5^+$ et $C(C_6H_5)_3^+$

B. ETUDE DE LA REACTIVITE DES COMPLEXES

$HFe_3(CO)_{10}CCH_3$ ET $Fe_3(CO)_9(CCH_3)(COC_2H_5)$

VIS A VIS DE L'HYDROGENE MOLECULAIRE

Pages

Introduction 85

V.A.1. Réactivité du complexe $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$ vis-à-vis du proton à température ordinaire. 88

V.A.2. Réactivité du complexe $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$ vis-à-vis du proton à basse température. 92

V.A.3. Réactivité du complexe $[HFe_3(CO)_9CCH_2][P(C_6H_5)_4]$ vis-à-vis du proton à température ordinaire. 95

V.A.4. Etude de la réactivité du complexe $[HFe_3(CO)_9CCH_2]$ $[P(C_6H_5)_4]$ vis-à-vis du proton à basse température. 96

V.A.5. Réactivité du complexe $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$ avec le carbocation $C_2H_5^+$. 98

V.A.6. Réactivité des complexes $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$ et $[HFe_3(CO)_9CCH_2][P(C_6H_5)_4]$ vis à vis de $[C(C_6H_5)_3]^+$ 100

V.B. REACTIVITE DES COMPLEXES $HFe_3(CO)_{10}CCH_3$: $\underset{\sim}{12}$ ET $Fe_3(CO)_9COC_2H_5CCH_3$: $\underset{\sim}{15}$ VIS A VIS DE L'HYDROGENE MOLECULAIRE 106

V.B.1. Cas de $\underset{\sim}{12}$

V.B.2. Cas de $\underset{\sim}{15}$

V.C. PARTIE EXPERIMENTALE 108

Bibliographie

I N T R O D U C T I O N

Dans les réactions des complexes mononucléaires avec le proton, les centres métalliques sont le plus souvent le siège de l'attaque électrophile. Ce phénomène a été aussi observé dans le cas des clusters métalliques (1). Notons que ces réactions d'additions électrophiles avec les clusters s'accompagnent parfois d'une modification du coeur métallique du complexe, même si le nombre total d'électrons reste inchangé. Citons l'exemple d'un complexe tétranucléaire du fer (2) $Fe_4(CO)_{13}^{2-}$ qui a une géométrie différente de celle qu'adopte le complexe protoné $[HFe_4(CO)_{13}]^-$ (Figure V.1).

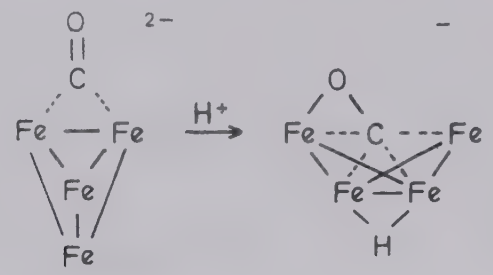
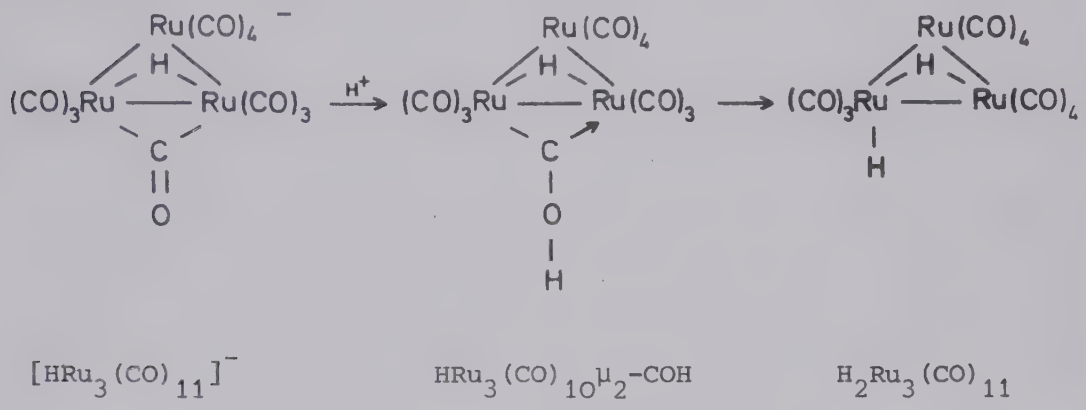


Figure V-1

Dans le complexe $Fe_4(CO)_{13}^{2-}$ les noyaux métalliques occupent les sommets d'une pyramide à base triangle, tandis que dans $HFe_4(CO)_{13}^-$ les quatre centres métalliques forment une structure en "ailes de papillon".

D'autre part, certains travaux (3) (4) ont montré que la protonation de certains types de clusters peut ne pas se faire directement sur la liaison métal-métal. Ce sont des clusters anioniques renfermant un groupement carbonyle pontant. Leur

réactivité vis-à-vis du proton conduit à la protonation initiale de l'oxygène du CO pontant. Il faût noter que ce type de réaction se fait à basse température, car les produits obtenus sont stables seulement dans ces conditions et peuvent parfois donner lieu à des réarrangements à température ordinaire. Citons l'exemple de $HFe_3(CO)_{11}^-$ qui se protone à basse température en donnant $HFe_3(CO)_{10}COH$, complexe qui se décompose autour de - 30°C (3). Dans le cas de $HRu_3(CO)_{11}^-$, la protonation se fait aussi à basse température en donnant $HRu_3(CO)_{10}COH$ qui se transforme à température ambiante en un complexe dihydrure $H_2Ru_3(CO)_{11}$ (4) (Figure V.2).



$[HRu_3(CO)_{11}]^-$ $HRu_3(CO)_{10}\mu_2\text{-}COH$ $H_2Ru_3(CO)_{11}$

Figure V-2

De plus, la réactivité de ce type de cluster anionique avec des carbocations R^+ (R : groupement alkyl) conduit à une alkylation de l'oxygène du CO pontant. Contrairement au cas du proton, les produits de ces réactions sont généralement stables à température ambiante. Nous citons ici quelques exemples qui sont décrits dans la littérature.

$$Fe_4(CO)_{13}^{2-} + CH_3^+ \longrightarrow [Fe_4(CO)_{12}\mu_2COCH_3]^- \quad (5)$$

$$HFe_3(CO)_{11}^- + R^+ \longrightarrow HFe_3(CO)_{10}\mu_2 COR \quad R = CH_3(6);\ R=C_2H_5(7)$$

$$Fe_3(CO)_{11}^{2-} + R^+ \longrightarrow [Fe_3(CO)_{10}\mu_2 COR]^- \quad R = CH_3, C_2H_5\ (7)$$

$$Fe_5(CO)_{14}C^{2-} + CH_3^+ \longrightarrow [Fe_5(CO)_{13}(\mu_2COCH_3)\ C]^- \quad (8)$$

Ce type de réaction vis-à-vis des carbocations, montre le fort caractère nucléophile des groupements carbonyles pontants. Le complexe $[Fe_3(CO)_9 (\mu_3\text{-}CO) (\mu_3\text{-}CCH_3)][P(C_6H_5)_4]$ contenant un groupement carbonyle de ce type, il nous a donc semblé judicieux d'examiner sa réactivité vis à vis du proton et du carbocation $C_2H_5^+$, ce que nous allons développer dans la première partie de ce chapitre.
De plus, nous y avons adjoint le cas du carbocation $C(C_6H_5)_3^+$ bien que cette étude relève plutôt de l'utilisation de la nature anionique du cluster dans le but de faciliter l'arrachement d'hydrogène des groupements hydrocarbonés liés au cluster.

—

V.A.1. Réactivité du complexe $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$ vis-à-vis du proton à température ordinaire.

Dans cette réaction nous avons opéré avec un excès d'acide trifluoroacétique, car les essais préliminaires ont montré que la nature du produit de réaction 12 est indépendante de la quantité d'acide réagissant avec le complexe 8a. Le complexe 12 est un produit neutre, de couleur marron noir et stable à température ordinaire.

Caractéristiques spectrographiques et détermination structurale du complexe 12

En RMN du proton on observe la présence de deux singulets, l'un d'intensité trois à 4,1 ppm correspondant au groupement méthyl, l'autre à champ fort d'intensité un à - 19,9 ppm qui peut être attribué à un hydrure en pont. D'autre part, en infrarouge (Tableau V.1) on note la présence de bandes fines dans la région des carbonyles terminaux et d'une bande large et faible centrée à 1920 cm^{-1}. L'allure de cette bande peut être attribuée soit à un groupement carbonyle lié de façon particulière, soit à une vibration métal-hydrogène terminale qui peut elle-même se trouver dans ce domaine de fréquence (9). Pour essayer d'enlever l'ambiguïté sur l'attribution de cette bande, nous avons étudié la réactivité du complexe 8a avec l'acide trifluoroacétique deutéré. Le produit de cette réaction montre en RMN du proton la présence seulement d'un pic à 4,10ppm attribué au groupement méthyl. L'absence du pic à champ fort montre que la déutération a eu lieu. De plus, le spectre infrarouge (Tableau V.1) dans la région des carbonyles du complexe deuteré est le même que celui du complexe 12. Ceci nous permet de conclure que la bande large et faible observée vers 1920cm^{-1}

est attribuable à un groupement carbonyle. L'allure de cette bande suggère un mode de liaison semi pontant du groupement carbonyle (10) (11).

D'autre part, la RMN de ^{13}C du complexe 12 à température ambiante montre la présence d'un seul type de groupement carbonyle à 209,7 ppm, témoin d'une structure non rigide à température ordinaire et à l'échelle de temps de la RMN. De plus, on note la présence d'un pic à 46,8 ppm qui peut être attribué au groupement méthyl et d'un autre à 311,3 ppm correspondant au carbone lié aux fers du lignand éthylidyne.

La formule du complexe 12 a pu être établie par spectrométrie de masse. L'ion moléculaire est de 476 et on note aussi la présence des ions correspondant au départ successif de dix CO.

La masse moléculaire théorique pour $HFe_3(CO)_{10}CCH_3$ est de 475,7 . Il faut noter que par les seuls résultats de l'analyse pondérale, il était difficile de trancher entre les formules $HFe_3(CO)_9CCH_3$ et $HFe_3(CO)_{10}CCH_3$.

Sur la base de l'ensemble des données spectrographiques, nous pouvons proposer pour le cluster 12 le squelette schématisé dans la figure V.3. Dans celui-ci le ligand éthylidyne est μ_2 lié. Deux arguments sont en faveur de cette géométrie.

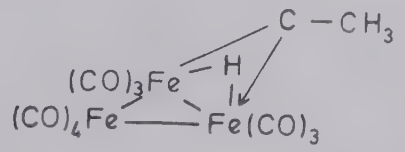


Figure V-3 : Structure du complexe $HFe_3(CO)_{10}\mu_2CCH_3$

- D'une part il n'est pas possible de bâtir une structure contenant un ligand éthylidyne μ_3 lié, sans faire intervenir un CO doublement ponté (Figure V.4) afin que chaque centre métallique soit entouré de 18 électrons.

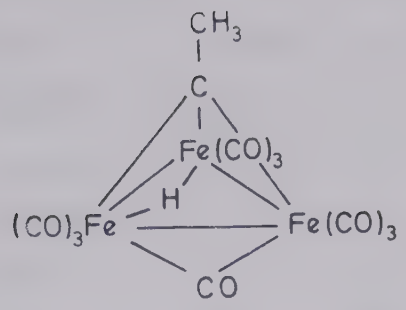


Figure V-4 : Structure du complexe $HFe_3(CO)_9(\mu_2CO)(\mu_3CCH_3)$

- D'autre part, le déplacement chimique du carbone de $C-CH_3$ dans 12 est en champ faible par rapport au même carbone dans le complexe 8 où il a été établi qu'il est μ_3 lié. Or STONE et ses collaborateurs ont montré par l'utilisation conjointe de la RMN du ^{13}C et de la détermination de structure par diffraction des rayons X, qu'il apparaît d'une façon générale que le carbone d'un ligand alkylidyne μ_2 lié résonne en champ plus faible que lorsque ce même carbone est μ_3 lié à trois centres métalliques (12).

Reste à établir l'origine de la bande de vibration CO faible et large centrée à 1920 cm^{-1}. Pour un complexe voisin de 12 $[HFe_3(CO)_{10}(\mu_2COCH_3)]$ la structure déterminée par diffraction X montre que le ligand alkylidyne μ_2 lié est en interaction avec le centre métallique lié à quatre CO (6). Par effet de symétrie cela entraîne l'apparition pour un CO du groupement $Fe(CO)_4$ d'une interaction avec les deux autres centres métalliques.

Il est donc possible que dans le composé 12, un phénomène du même genre existe, l'interaction de ce CO avec les deux autres centres métalliques étant à l'origine de la bande infrarouge à 1920 cm^{-1} (Figure V.5).

Composés	IR (νCO)(cm^{-1}) (a)	RMN ^1H (ppm)	RMN C^{13} (ppm)
$HFe_3(CO)_{10}CCH_3$ 12	2095f, 2050F, 2040 F, 2015 m, 1995 m, 1980 mf, 1920 f large	CH_3 : 4,1 (s) (b) H : -19,9 (s)	CH_3 : 46,8 (c) CO : 209,7 $\underline{C}CH_3$: 311,3
$DFe_3(CO)_{10}CCH_3$		CH_3 : 4,1 (s) (b)	-
$Fe_3(CO)_9(\mu_3COH)(\mu_3CCH_3)$ 13	-	CH_3 : 4,5 (s) (c) OH : 12,1	CH_3 : 43,5 (c) CO : 214,6 $\underline{C}CH_3$: 287,8 $\underline{C}OH$
$H_2Fe_3(CO)_9CCH_2$ 14	2095 mf, 2060 F, 2038 + F, 2026 F, 2011 F, 2005 ep 1980 m	H : { 3,9 (s) (d) 4,4 (s) FeHFe { - 19,5 (s) - 26,5 (s)	-

(a) Hexadecane (b) C_6D_6 (c) CD_2Cl_2 (d) $C_6D_5CD_3$

Tableau V.1. Données spectrographiques des complexes 12, 13 et 14

Composés	Couleur	PF (°C)	R (a)	Analyses pondérales C%	H %	Fe %
$HFe_3(CO)_{10}CCH_3$ 12	marron-noir	Dec 85	80	(30,29) 30,06	(0,84) 0,85	(35,2) 36,96
$Fe_3(CO)_9(\mu_3CCH_3)(\mu_3COC_2H_5)$ 15	rouge	-	85	(33,33) 34,21	(1,58) 1,45	(33,33) 33,33
$Fe_3(CO)_{10}CCH_2$ 16	vert	130	(c) 50 (d) 30	(30,37) 30,38	(0,42) 0,50	(35,44) 35,54

(a) R = rendement

(b) Les valeurs théoriques sont mises entre parenthèses

(c) produit 16 obtenu à partir de 8

(d) produit 16 obtenu à partir de 12

TABLEAU V.2. Caractéristiques physiques des complexes 12, 15 et 16

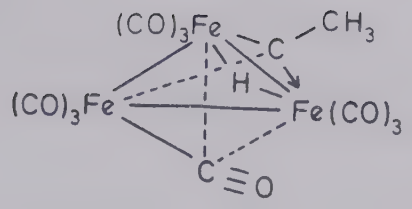


Figure V-5 : Structure du complexe 12 (en tenant compte des interactions)

En conclusion, nous avons observé que la protonation de 8a à température ordinaire a eu lieu sur une des liaisons métal-métal, avec modification du mode de liaison du ligand éthylidyne qui de l'état μ_3 lié devient μ_2 lié. Notons aussi la disparition du groupement carbonyle pontant qui était présent dans le complexe 8a et la présence probable dans le produit de protonation d'un groupement CO semi-ponté.

V.A.2. Réactivité du complexe $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$ vis-à-vis du proton à basse température

Comme nous l'avons signalé précédemment, la protonation de certains clusters renfermant un groupement carbonyle pontant peut se faire sur l'oxygène de ce groupement CO pontant (3)(4) Ce type de réaction se fait généralement à basse température. Le cluster 8a fait partie de ce type de complexe et pour cette raison nous avons étudié sa réactivité vis-à-vis du proton à basse température.

Pour cette réaction nous avons choisi comme source de proton, l'acide trifluorosulfonique qui est un acide fort, de telle sorte que la protonation puisse avoir lieu avec une quantité stoechiométrique d'acide et afin d'éviter toute possibilité d'une deuxième protonation.

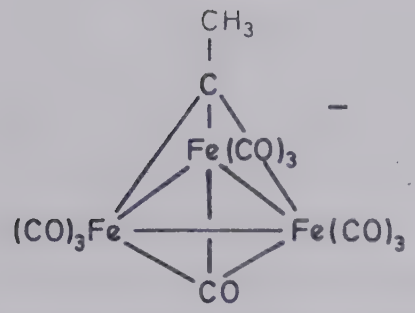
Le produit de réaction 13 est un complexe instable à température ordinaire en solution, ce qui nous a empêché d'observer le spectre du produit 13 pur en infrarouge, mais toutefois on observe seulement des bandes dans la région des carbonyles terminaux.

En RMN du proton à basse température (Tableau V.1) on note la présence des pics suivants :

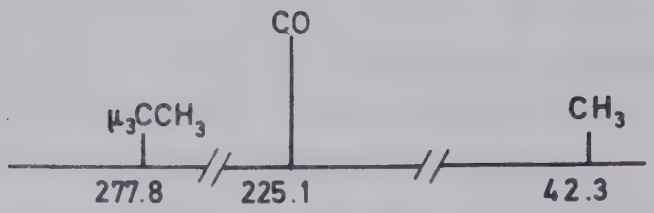
- un singulet à 4,5 ppm correspondant au groupement méthyl
- un signal large à 12,1 ppm ; la valeur du déplacement chimique pour ce signal est de l'ordre de grandeur des valeurs observées pour des groupements C-OH similaires (par exemple 13,2 ppm dans le cas de $HFe_4(CO)_{12}$ COH (13) et 15 ppm dans $HFe_3(CO)_{10}$ COH(3)). Ce pic pourrait être donc attribué à un groupement COH. Nous avons essayé de confirmer la présence de ce groupement par RMN du ^{13}C à basse température (Tableau V.1.), mais même à -80°C un signal caractéristique du groupement COH n'a pu être mise en évidence. Une chose à noter toutefois : le spectre obtenu est différent de celui du produit de départ 8a et aussi de celui du complexe 12 (Figure V.6).

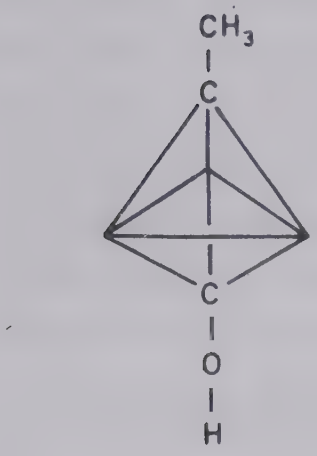
Dans le spectre du complexe 13 on note la présence de trois pics, le premier à 43,5 ppm correspondant au groupement méthyl, le deuxième à 214,6 ppm attribuable aux groupements carbonyles et le troisième est un pic large à 287,8 ppm, ce domaine de fréquence étant caractéristique à la fois du carbone du ligand éthylidyne et du carbone du groupement COH, tous les deux μ_3 liés.

La largeur du pic est peut-être due à un phénomène d'échange entre les formes CO pont du complexe anionique et CO protoné et peut aussi masquer la résonance du carbone du groupement éthylidyne. La formule proposée pour le complexe 13 est $Fe_3(CO)_9(CCH_3)(COH)$ dont la structure est présentée dans la figure V.6.

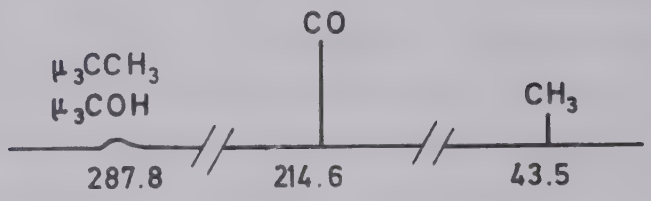


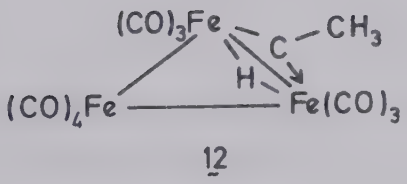
8





13





12

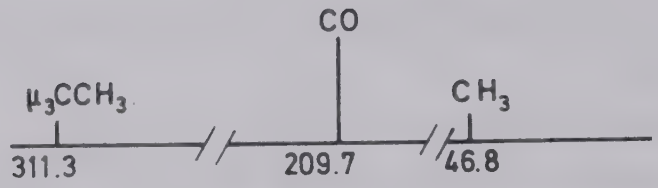


Figure V-6

V.A.3. Réactivité du complexe $[HFe_3(CO)_9CCH_2][P(C_6H_5)_4]$ vis-à-vis du proton à température ordinaire

Comme dans le cas du complexe 8a nous avons opéré avec un excès d'acide trifluoroacétique. Le produit de protonation est un complexe neutre et stable à température ambiante. Les données spectrographiques RMN de ce produit montrent la présence de deux pics, l'un à 4,1 ppm l'autre à -19,9 ppm d'intensités respectives trois et un. Il est donc probable que ce complexe renferme un ligand hydrure et un groupement méthyl. De plus le spectre infrarouge du produit obtenu est le même que celui du complexe 12 avec la présence de la bande large et faible à 1920 cm^{-1}. On remarque donc qu'au cours de cette réaction, on a passage d'un complexe contenant 9 CO à un autre contenant 10 CO. La présence d'un CO supplémentaire dans le produit de protonation doit provenir de la décomposition d'une partie des produits de réaction. L'équation correspondante pour la protonation du complexe 9 est donc

$$[HFe_3(CO)_9CCH_2][P(C_6H_5)_4] + CF_3COOH + CO \xrightarrow{T = 20°C}$$

$$\longrightarrow HFe_3(CO)_{10}CCH_3 + [CF_3CO_2][P(C_6H_5)_4]$$

Dans cette réaction tout se passe comme si la protonation avait lieu directement sur le carbone CH_2 du groupement vinylidène. On peut toutefois se demander si l'attaque a d'abord eu lieu sur la liaison métal-métal puis a été suivie d'une transformation du ligand vinylidène μ_3 lié en ligand éthylidyne μ_2 lié par suite de la migration d'un hydrure vers CCH_2. Pour répondre à cette question et pour essayer de mieux cerner le mécanisme de cette réaction, nous avons étudié la réactivité du complexe 9 avec le proton à basse température.

V.A.4. Etude de la réactivité du complexe [$HFe_3(CO)_9CCH_2$] [$P(C_6H_5)_4$] vis à vis du proton à basse température

L'addition d'un équivalent d'acide trifluorosulfonique au complexe 9 conduit à - 20°C à un produit neutre 14 instable à température ordinaire surtout en solution, ce qui a empêché d'avoir de bonnes analyses pondérales, mais il a pu être identifié par les spectrographies infrarouge et RMN.

Caractéristiques spectrographiques et détermination structurale du complexe 14

Bien que le complexe 14 soit instable en solution à température ordinaire, le spectre infrarouge pris rapidement correspond au produit 14 pratiquement pur. On note dans ce spectre (Tableau V.I) la présence seulement de bandes dans la région des carbonyles terminaux. Toutefois si on laisse 14 évoluer dans la cellule on voit se former lentement le complexe 12.

En RMN du proton (Tableau V.1) le produit 14 présente quatre pics d'intensités relatives 1/1/1/1, deux en champ fort à - 19,5 et - 26,5 ppm et deux en champ faible à 3,9 et 4,4ppm. Ces données montrent que le complexe 14 est un dihydrure et que les deux protons du groupement vinylidène ne sont pas équivalents.

Sur la base de ces données spectrographiques, nous proposons pour le complexe 14 la formule $H_2Fe_3(CO)_9CCH_2$. Vu que les deux hydrogènes du ligand vinylidène ne sont pas équivalents, les hydrures sont répartis dans la molécule de telle sorte que cette dernière ne soit pas symétrique. Une telle situation est représentée dans la figure V.7, et une telle structure a été rencontrée dans le cas de l'osmium (14) (rappelons que ce dernier contrairement à $H_2Fe_3(CO)_9CCH_2$ est un complexe stable).

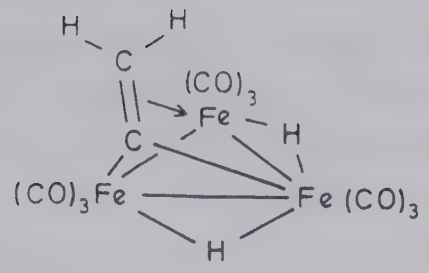
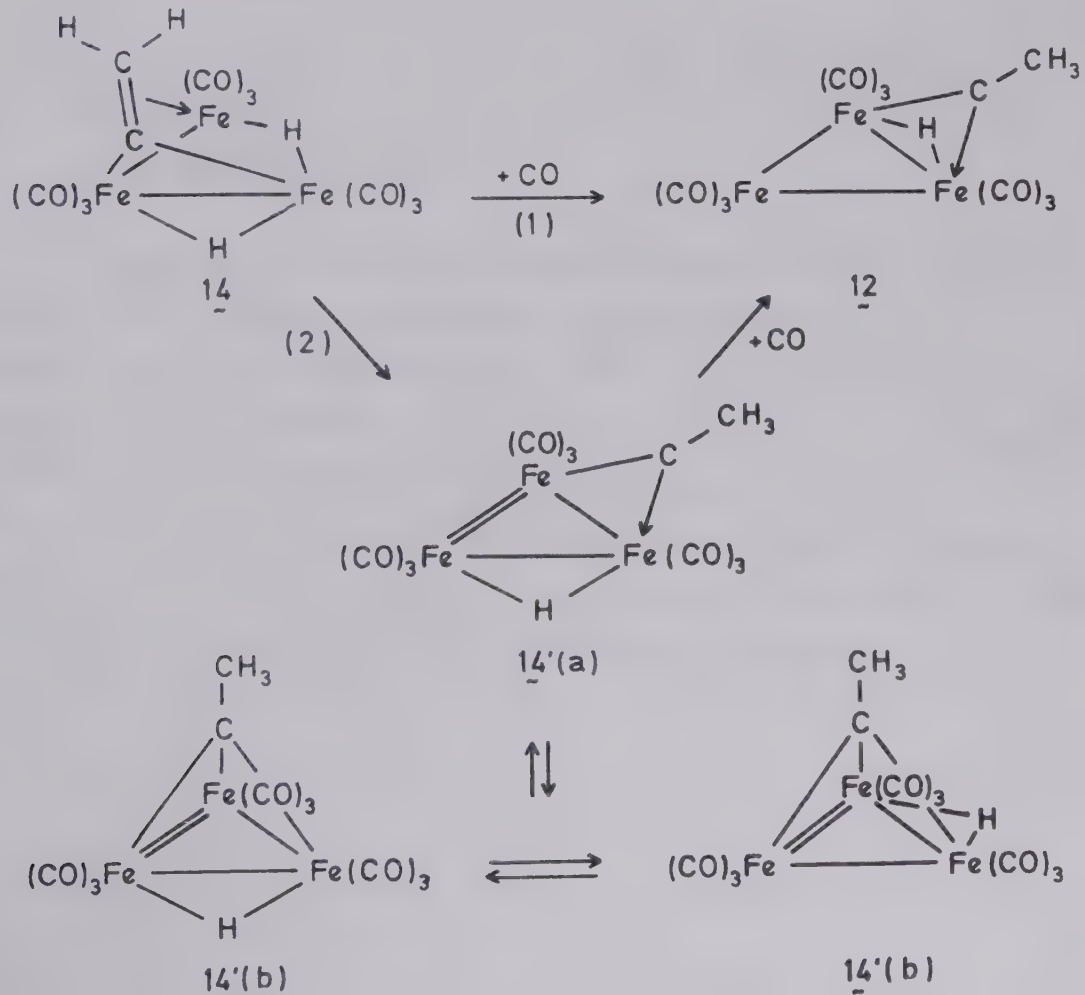


Figure V-7 : Structure du complexe 14 : $H_2Fe_3(CO)_9CCH_2$

En résumé, l'action du proton sur le complexe 9 à basse température conduit au produit 14 non observé au cours de la protonation de 9 à température ambiante. De plus, nous avons noté que 14 évolue à température ordinaire vers la formation de 12. Reste à établir comment l'évolution de 14 à 12 est possible et nous proposons un mécanisme présenté dans le schéma suivant.



L'évolution du produit 14 au produit 12 peut s'envisager de deux manières différentes :

- La première par décomposition d'une partie de 14 qui devient source de CO. Ce dernier réagit avec 14 et provoque la migration d'un hydrure vers le carbone CH_2 du groupement vinylidène.
- La deuxième commence d'abord par migration d'un hydrure vers le groupement vinylidène donnant lieu à un intermédiaire 14' $HFe_3(CO)_9\ CCH_3$ (voir schéma). Deux formes sont envisageables pour 14', la forme (a) renfermant un groupement éthylidyne μ_2 lié et la forme (b) renfermant un groupement éthylidyne μ_3 lié. Le passage de 14' à 12 se fait par fixation d'un CO sur la molécule provenant de la décomposition d'une partie de 14'.

Compte tenu de nos observations sur la transformation de 9 en présence de CO en produit 8, la première hypothèse semble cependant la plus probable.

V.A.5. Réactivité du complexe $[\ Fe_3(CO)_{10}\ CCH_3\ ][\ P(C_6H_5)_4\ ]$ avec le carbocation $C_2H_5^+$

Comme nous l'avons déjà signalé au début du chapitre, la réaction des clusters renfermant un groupement carbonyle pontant avec des carbocations conduit à une alkylation de l'oxygène du CO pontant. Pour cette raison, nous avons étudié la réactivité de 8a vis-à-vis de $C_2H_5^+$ et nous avons choisi comme réactif le triéthyloxonium-tétrafluoroborate forme stable du carbocation $C_2H_5^+$. De fait, le produit 8a réagit facilement avec $(C_2H_5)_3OBF_4$ à température ordinaire en donnant un produit stable, neutre et de couleur rouge 15.

Caractéristiques spectrographiques et détermination structurale du produit 15

En infrarouge (Tableau V.3) on note la présence seulement des bandes caractéristiques des carbonyles terminaux. La RMN du proton montre en plus d'un singulet d'intensité trois à 4,35 ppm correspondant au groupement méthyl, un quartet d'intensité deux à 4,45 ppm et un triplet d'intensité trois à 1,35 ppm de constante de couplage J = 7,5 Hz, caractéristiques de la présence d'un groupement éthyl. D'autre part, l'analyse pondérale (Tableau V.2) montre que la structure trinucléaire est conservée. La formule proposée pour le produit 15 et qui apparaît compatible avec les données spectrographiques ainsi que les microanalyses est $Fe_3(CO)_9(CCH_3)(COC_2H_5)$ Cette formule a été aussi confirmée par les données spectrographiques RMN du ^{13}C qui montrent en plus des pics des groupements carbonyles, méthyl et éthyl (Tableau V.3) un pic à 292,8 ppm qui peut être attribué au carbone du groupement éthylidyne et un autre à 333ppm correspondant au carbone du groupement COC_2H_5. La position de ce dernier pic en champ plus fort que ce que l'on observe pour le ligand COC_2H_5 $_2$lié (7) suggère ici que les deux liaisons carbynes sont μ_3 liées. La structure proposée pour 15 est présenté dans la figure V.8.

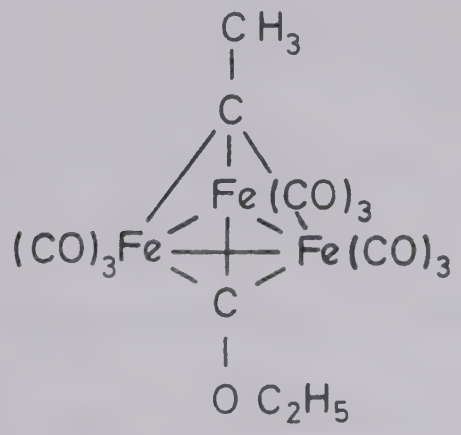


Figure V-8

Il faut noter qu'une telle structure renfermant deux groupements carbynes a été rencontrée dans le cas d'un complexe du cobalt $C_{o_3}(\eta^5 - C_5H_5)_3(\mu_3 - CR_1)(\mu_3 - CR_2)$ (15). Elle résulte de l'action d'un alcyne R_1CCR_2 sur un complexe mononucléaire du cobalt $C_5H_5Co(CO)_2$.

En conclusion, comme on pouvait s'y attendre l'action de $C_2H_5^+$ sur le complexe 8a a conduit à une alkylation de l'oxygène du CO pontant pour conduire à un cluster contenant deux ligands alkylidynes.

V.A.6. Réactivité des complexes $[Fe_3(CO)_{10}CCH_3][P(C_6H_5)_4]$ et $[HFe_3(CO)_9CCH_2][P(C_6H_5)_4]$ avec $C(C_6H_5)_3^+$

V.A.6.1. Cas du complexe 8a

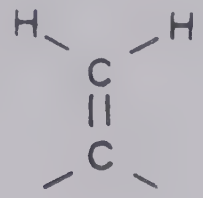
Pour cette réaction, nous avons choisi comme réactif, le triphényl carbonium-hexa fluorophosphate. Sa partie cationique est connue par sa capacité à arracher les ions H^- pour former le triphénylméthane (9).

Nous avons étudié la réactivité de 8a avec $C(C_6H_5)_3^+$ afin de voir, si l'on pouvait arracher un hydrogène au ligand éthylidyne et d'étudier la transformation induite par l'arrachement d'hydrogène au niveau de ce ligand.
Le complexe 8a réagit rapidement avec le triphényl carbonium-hexafluorophosphate à température ordinaire en donnant un produit neutre de couleur verte 16.

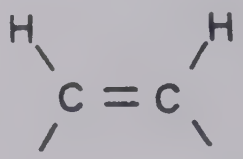
Caractéristiques spectrographiques et détermination structurale de 16

Le spectre infrarouge du produit 16 présente des bandes des carbonyles terminaux et une bande à 1874 cm^{-1} d'intensité moyenne qui peut être attribuée à un carbonyle pontant.

En RMN du proton on observe qu'un seul pic à 5,3 ppm. Il semble qu'au cours de cette réaction l'arrachement d'un hydrogène au ligand éthylidyne conduise à un ligand dans lequel les deux hydrogènes restants sont équivalents.
L'analyse pondérale (Tableau V.2) est en accord avec la formule $Fe_3(CO)_{10}CCH_2$ pour le complexe 16.
Reste à déterminer la nature du lignad CCH_2. Deux formes sont possibles (a) et (b).



forme (a)



forme (b)

La forme (b) a été exclue car les données RMN de ^{13}C (Tableau V.3) montrent la présence d'un pic à 74,5 ppm qui se transforme en un triplet en RMN de ^{13}C non découplé du proton. De plus, un seul pic pour les groupements carbonyles à 210,9 ppm et un pic pour le carbone lié aux fers du groupement vinylidène à 292,3 ppm sont également observés. La structure proposée pour le composé 16 est présentée dans la figure V.9.

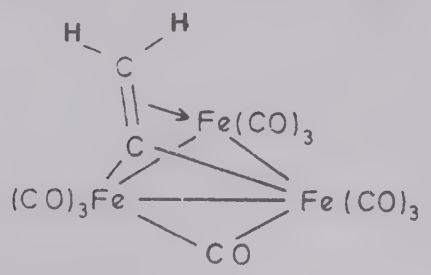


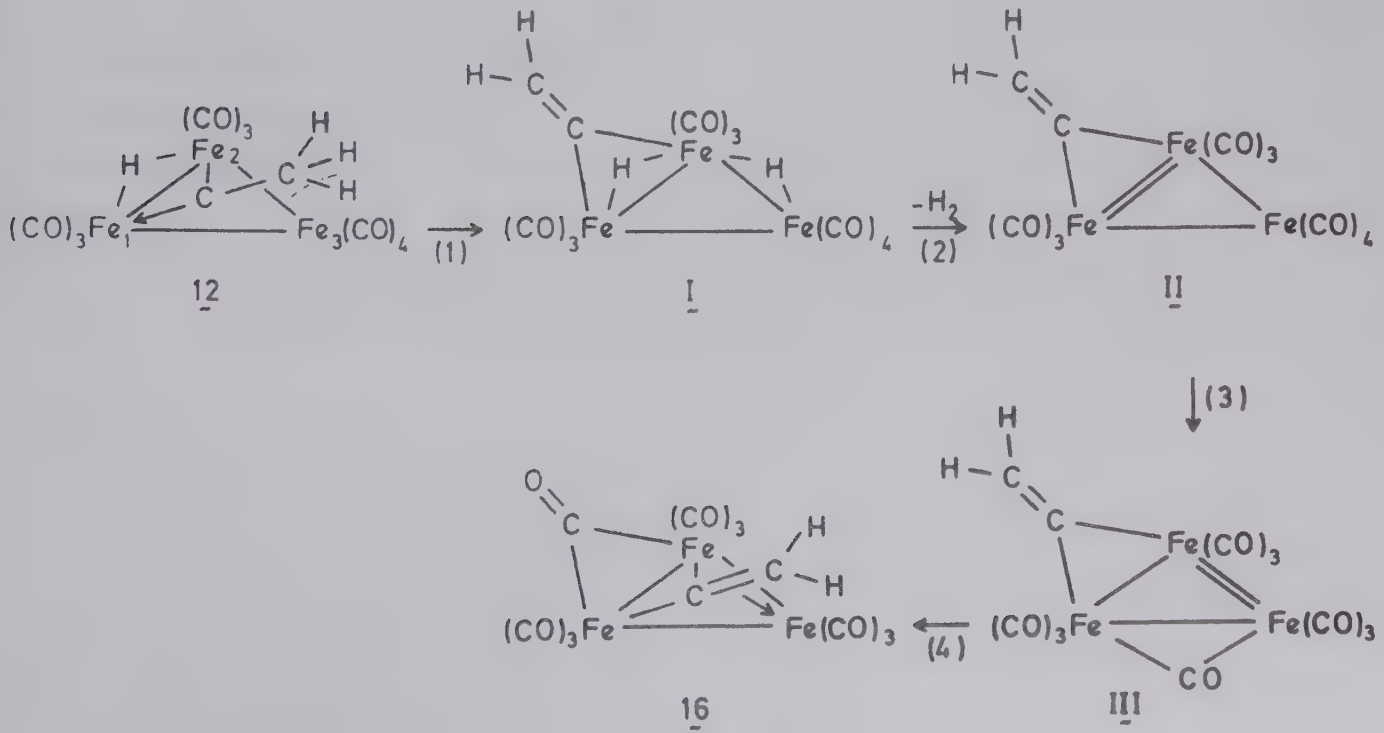
Figure V-9 : Structure du complexe 16

D'autre part la présence d'un seul pic pour les groupements CO montre que cette structure est non rigide à température ordinaire.

Nous pouvons donc conclure qu'au cours de cette réaction, on a eu transformation du ligand éthylidyne en ligand vinylidène μ_3 lié provoqué par le départ d'un ion hydrure. Il faut noter que le produit 16 a été obtenu par deux autres voies différentes.

- Soit d'une manière inattendue à partir d'un complexe dinucléaire de fer μ - [trans-(CHBr = CH)] - μ - (Br)[$Fe(CO)_3$]$_2$ par chauffage à 40°C dans le méthanol. Dans cette réaction le produit 16 est obtenu avec un faible rendement (16).

- Soit à partir du complexe 12. En effet, lorsque $HFe_3(CO)_{10}CCH_3$ est chauffé à 100°C dans le méthylcyclohexane, on obtient un produit de couleur verte dont les données spectrographiques infrarouge et RMN sont identiques à celles du complexe 16. Dans cette réaction on a transformation par voie thermique du ligand éthylidyne μ_2 lié en ligand vinylidène μ_3 lié avec départ d'une molécule d'hydrogène. Nous proposons pour cette transformation le mécanisme représenté dans le schéma suivant :



Composés	IR (νCO)(cm^{-1}) (a)	RMN du ^1H (ppm)	RMN du ^{13}C(ppm)
$Fe_3(CO)_9$ (μ_3CCH_3) (μ_3 COC_2H_5) 15	2084 + f, 2035 TF 2012 F, 1998 m 1985 m	(b) CH_2 : 4,45 (q) J = 7,5 Hz CH_3 : 1,35 (t) J = 7,5 Hz CH_3 : 4,35 (s)	CO : 209,4 $C\underline{C}H_3$: 46,9 $Fe_3\underline{C}(OC_2H_5)$=333 $O\underline{C}H_2$: 83,6 $Fe_3\underline{C}$ (CH_3)=292,8 $(OCH_2)\underline{C}H_3$: 15,1
$Fe_3(CO)_{10}$ CCH_2 16	2090 f, 2008 mf, 2050 F, 2005 mf, 2032 +F, 1980 m, 2025 F, 1874 mf	(c) CH_2 : 5,3 (s)	(b) CO : 210,9 $C\underline{C}H_2$: 74,5 J_{C-H} =169,8Hz Fe_2C : 292,3
$H_3Fe_3(CO)_9CCH_3$ 17	1965 + f, 1980 +f 2002 F, 2018 +F, 2060 +F, 2094 +f	(b) CH_3 : 4,2 (s) H : -23,7 (s)	-

(a) en solution dans 1'hexadecane

(b) en solution dans C_6D_6

(c) en solution dans $CDCl_3$

Tableau V.3. Données spectrographiques des complexe 15, 16 et 17

On peut supposer que l'interaction du ligand éthylidyne avec le troisième centre métallique amène à proximité le groupement méthyl des centres métalliques permettant une activation C-H. Ce rapprochement est à la base de l'étape 1 dans laquelle on a migration d'un hydrogène du groupement méthyl vers la liaison Fe(2) - Fe(3) avec transformation du ligand éthylidyne μ_2 lié en ligand vinylidène μ_2 lié (I).
Dans l'étape 2 on a élimination d'une molécule d'hydrogène à partir des deux hydrogènes en pont et établissement d'une double liaison entre Fe (1) et Fe(2). (II).
La rééquilibration électronique de la molécule se fait ensuite par passage du ligand vinylidène d'une position μ_2 à une position μ_3 lié avec migration du CO entre Fe(1) et Fe(2) et peut s'envisager par les étapes 3 et 4.

V.A.6.2. Cas du complexe 9

Nous avons aussi essayé la réaction de $[C(C_6H_5)_3]^+$ sur $[HFe_3(CO)_9CCH_2][P(C_6H_5)_4]$, en espérant observer l'arrachement d'un hydrogène du groupe CH_2 afin d'obtenir un complexe acétylure de type (Figure V.10).

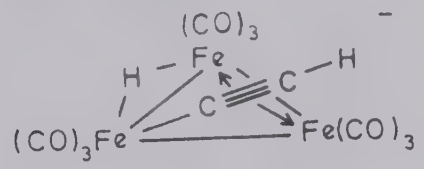


Figure V-10

De fait, $[C(C_6H_5)_3]^+$ réagit rapidement avec 9 mais la réaction se révèle complexe et très sensible à la pureté de $[(C_6H_5)_3C][PF_6]$. En effet, on observe toujours la formation de $HFe_3(CO)_{10}CCH_3$ dans des proportions variables et sa présence ne peut être évitée malgré le maximum de précautions prises (déshydratation des solvants, recristallisation de $[(C_6H_5)_3C][PF_6]$)

Le deuxième problème rencontré dans la purification des produits formés est la présence de triphénylméthane, sous produit de la réaction, qui dans le cas présent ne peut être séparé soit par cristallisation, soit par chromatographie en solution sur colonne.

Nous avons pu toutefois séparer par chromatographie une fraction qui présente des bandes infrarouge dans l'hexadécane à 2084 m, 2044 F, 2026 F, 2012 F, 2008 m, 1997 f, 1985 m. La spectrographie de RMN du proton montre que cette fraction contient en champ faible par rapport au TMS des signaux attribuables au triphénylméthane et en champ fort deux types de signaux hydrures, un doublet à -7,60 ppm (J = 10Hz) et un singulet à - 22,3 ppm. Aucun autre signal n'est observé qui puisse être attribué si notre hypothèse est exacte, au groupement CH du ligand acétylure (celui-ci est peut-être masqué par les signaux du triphénylméthane).

Nous avons essayé aussi d'identifier cette fraction par spectrométrie de masse et les résultats obtenus semblent confirmer la présence d'un mélange.

En effet, on observe bien un pic de masse 446 qui pourrait être le pic de l'ion parent de $HFe_3(CO)_9CCH$, mais on observe des pics de masses plus éleves (606) suivis de fragmentation correspondant au départ de groupements CO et laissant supposer la présence de cluster de plus haute nucléarité.

Il apparaît donc que cette réaction est beaucoup plus complexe qu'il n'était espéré et devant les difficultés rencontrées, elle n'a pas été étudiée davantage.

V.B. - REACTIVITE DES COMPLEXES $HFe_3(CO)_{10}CCH_3$: 12 ET $Fe_3(CO)_9(COC_2H_5)(CCH_3)$ 15 VIS A VIS DE L'HYDROGENE MOLECULAIRE -

V.B.1. Cas de $HFe_3(CO)_{10}CCH_3$: 12

Le complexe $HFe_3(CO)_{10}CCH_3$ réagit avec l'hydrogène moléculaire sous une pression de 20 atmosphères et à une température de 50°C. Le produit de réaction est de couleur brune 17.

Les données spectrographiques infrarouge de 17 montrent la présence seulement des bandes caractéristiques des groupements carbonyles terminaux (Tableau V.3). En RMN du proton on observe deux pics de même intensité 1'un à champ fort à - 23,8 ppm, 1'autre à champ faible à 4,2 ppm correspondant au groupement méthyl du ligand éthylidyne. Il semble donc que le complexe 17 renferme trois hydrures. D'autre part, 1'analyse pondérale est en accord avec la formule $H_3Fe_3(CO)_9CCH_3$. (Valeurs théoriques C % : 29,38 et H % : 1,34. Valeurs expérimentales C % : 29,37 et H % : 1,30).

Dans cette réaction on a substitution d'un CO par une molécule d'hydrogène. Il faut noter que ce produit 17 a été obtenu de manière indirecte à partir d'un complexe mononucléaire du fer $Fe(CO)_5$ en présence de B_5H_9 et du Sodium hydrobis (2 - méthoxyéthoxy) aluminium (Vitride) (17). Sa structure établie par diffraction des rayons X est représentée dans la figure V.11. Nos données spectrographiques sont en bon accord avec celles publiées(17).

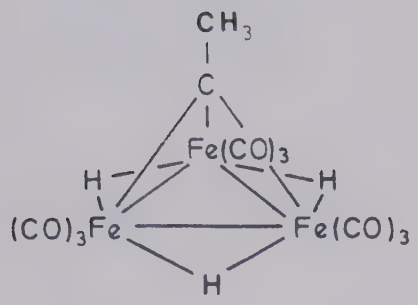


Figure V-11 : Structure du complexe 17 : $H_3Fe_3(CO)_9CCH_3$

V.B.2. Cas de $Fe_3(CO)_9(CO-C_2H_5)$ (CCH_3) : 15

A température ordinaire et sous une pression d'hydrogène de 20 atmosphères, le complexe 15 reste intact, par contre il est détruit complètement sous 20 atmosphères d'hydrogène par chauffage à 70°C.

L'analyse de la solution par chromatographie en phase vapeur couplée à la spectrométrie de masse, montre la présence d'un produit majoritaire qui est l'éthylpropyl éther résultant du couplage et de l'hydrogénation des deux ligands carbyniques du complexe initial. On note aussi la présence à l'état de traces d'éthane et de méthyl éthyl éther résultant de l'hydrogénation des deux fragments carbynes.

C'est à notre connaissance le premier exemple d'une telle réaction de couplage de deux ligands alkylidynes liés au même cluster.

Il faut toutefois noter que le couplage de deux ligands alkylidynes ou ligand alkyne a été observé lorsque deux complexes mononucléaires $(CO)_4W\ CCH_3$ sont amenés à proximité par un ligand pontant le bis (diphényl arsino) méthane (18).

V.C. - PARTIE EXPERIMENTALE -

V.C.1. Préparation du complexe 12

V.C.1.a. A partir de 8a

A 1 g (1,22 mmoles) du complexe 8a mis en solution dans le chlorure de méthylène, on ajoute un léger excès d'acide trifluoroacétique. Le mélange est agité pendant quelques minutes. Il est ensuite évaporé à sec. Par extraction et cristallisation dans le pentane on isole un produit marron noir. Le rendement de la réaction est de 80 %.

V.C.1.b. A partir de 9a

Même protocole que dans le cas du complexe 8a. Le rendement de cette réaction est de 70 %.

V.C.2. Préparation du complexe 13

Dans un tube de schlenk 200 mg de 8a (0,24 mmoles) sont dissous dans le minimum de chlorure de méthylène. La solution est mise dans un tube de RMN sous atmosphère d'azote puis porté à une température de -20°C. A l'aide d'une microseringue on introduit 22 µl(0,25 mmoles) d'acide trifluorosulfonique. Le produit 13 n'a pas été isolé par contre il a été identifié par RMN du ^{1}H et du ^{13}C à basse température.

V.C.3. Préparation du complexe 14

1 g (1,27 mmoles) du complexe 9 est mis en solution dans le chlorure de méthylène à -20°C . On ajoute 112 µl d'acide trifluorosulfonique correspondant au rapport complexe acide 1/1. Le mélange réactionnel est agité sous azote pendant quelques minutes. Il est ensuite évaporé toujours à -20°C . Par extraction et cristallisation dans le pentane à -40°C on obtient un produit marron sensible à l'air. Le rendement est de 30 %.

V.C.4. Préparation du complexe 15

Dans un tube de schlenk 1 g (1,22 mmoles) du complexe 8a est mis en solution dans le chlorure de méthylène. A cet ensemble on ajoute un léger excès du triéthyl oxonium tétrafluoroborate. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 3 heures sous atmosphère d'azote. Il est ensuite évaporé à sec. Le produit 15 de couleur rouge est obtenu après extraction et cristallisation dans le pentane.

V.C.5. Préparation du complexe 16

V.C.5.a. A partir du complexe 8a

A 0,5 g (0,61 mmoles) du complexe 8a en solution dans le dichlorométhane, on ajoute 240 mg (0,62 mmoles) de $C(C_6H_5)_3\ PF_6$. Le mélange réactionnel est agit dans un tube fermé sous azote pendant 2 heures. Après évaporation à sec de la solution, le produit 16 de couleur verte est obtenu après extraction et cristallisation dans le pentane. Le rendement est de 50 %.

V.C.5.b. A partir du complexe 12

Dans un tube à réaction 0,5 g (1,11 mmole) du complexe 12 est mis en solution dans le méthylcyclohexane et l'ensemble est chauffé à 100°C pendant 5 heures. La solution est filtrée puis évaporée à sec. Après chromatographie sur colonne, on isole le produit 16 de couleur verte qui cristallise dans l'hexane. Le rendement de cette réaction est de 30 %.

V.C.6. Préparation du complexe 17

200 mg du produit 12 et 20 ml d'hexane sont placés sous atmosphère d'azote dans un autoclave. L'hydrogène est introduit à la pression de 20 atmosphères. Le mélange réactionnel est agité pendant 20 heures à une température de 50°C. La solution est filtrée puis évaporée à sec. Le produit 17 est obtenu par cristallisation dans l'éther de pétrole.

B I B L I O G R A P H I E

1. A.J. Deeming, S. Hasso et M. Underhill, J.C.S., Chem. Comm., (1974), 807.

2. M. Monassero, M. Sansoni et G. Longoni, JC.S., Chem. Comm., (1976), 919.

3. H.A. Hodali, D.F. Shriver et C.A. Ammlung, J. Am. Chem. Soc., 100, (1978), 5239

4. J.B. Keister, J. organomet. Chem., 190, (1980), C 36

5. E.M. Holt, K.W. Whitmire et D.F. Shriver, J. Am. Chem. Soc., 104, (1982), 5 621

6. D.F. Shriver, D. Lehman et D. Strope, J. Am. Chem. Soc., 97, (1975), 1594.

7. H.A. Hodali et D.F. Shriver, Inorg. Chem., 18, (1979), 1236.

8. J.W. Kolis, F. Basolo et D.F. Shriver, J. Am. Chem. Soc., 104, (1982), 5626.

9. A.P. Humphries et H.D. Kaesz, Prog. Inorg., Chem., 25, (1979), 146.

10. Y.N. Al-Obaidi, M. Green, N.D. White et G.E. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton, (1982), 319

11. Y.N. Al-Obaidi, P.K. Backer, M. Green, N.D. White et G.E. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton trans, (1981), 2321.

12. M. Green, J.C. Jeffery, S.J. Porter, H. Razayet F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton trans, (1982), 2475.

13. K.H. Whitmire et D.F. Shriver, J. Am. Chem. Soc., 103, (1981), 6754.

14. A.J. Deeming et M. Underhill, J. Chem. Soc. Dalton, (1974), 1415.

15. Angew. chem. Intern. Ed. Angl, 19, (1980), 559.

16. F.W. Grevels, D. Schulz et E. Koerner von Gustorf, J. Organomet. chem., 91 (1975), 341.

17. K.S. Wong et T.P. Fehlner, J. Am. chem. Soc., 103, (1981), 966.

18. E.O. Fischer, A Ruks, P. Friedrich et G. Hutner, Angew. Chem. Intern. Ed. 16 (1977), 465.

CONCLUSION

Le présent travail a mis en évidence la grande réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ vis-à-vis de l'éthylène et des alcynes.

L'examen des résultats obtenus et leur comparaison avec ceux observés pour le cluster $H_2Os_3(CO)_{10}$ permettent de dégager les faits suivants :

- Vis-à-vis des alcynes disubstitués, la réactivité de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ est tout à fait comparable à celle de $H_2Os_3(CO)_{10}$. On note seulement comme on pouvait le prévoir, une tendance plus grande à la fragmentation en espèces dinucléaires $[Fe_2(CO)_7(\mu\ CO)\ (\mu CR_1CR_2H)]^-$ lors de la transformation thermique des complexes $[Fe_3(CO)_{10}\ (\mu(CR_1CR_2H]^-$ en complexes $[HFe_3(CO)_9(\mu_3CR_1CR_2)]^-$

- Vis-à-vis du phénylacétylène et de l'acétylène, nous avons dans ce cas observé une réactivité toute particulière de $[HFe_3(CO)_{11}]^-$. En effet, l'alcyne est transformé en ligand alkylidyne μ_3 lié dans des conditions douces, réaction non observée avec $H_2Os_3\ (CO)_{10}$. Les conditions de cette transformation nous ont conduit à proposer un mécanisme faisant intervenir la transformation d'un ligand vinylique en ligand éthylidyne au sein du motif $Fe_3(CO)_{10}$. Ce mécanisme comprend une étape avec ouverture d'une des liaisons métal-métal du triangle de fer.
  Si ce mécanisme est exact, il implique lui aussi que la différence de réactivité entre $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ et $H_2Os_3(CO)_{10}$ est la conséquence d'une liaison métal-métal plus faible dans le cas du fer.

- Vis-à-vis de l'éthylène, la réaction ohservée est sans précédent dans la chimie de $H_2Os_3(CO)_{10}$.
  Elle conduit à un cluster contenant un groupement propionyl μ_3 lié qui, dans ce mode de liaison, se comporte comme un ligand à 5 électrons. Ceci constitue le premier exemple d'obtention directe de ce mode de liaison pour un groupement acyl par suite de l'action d'une oléfine sur un cluster.

D'autre part, le caractère anionique des clusters obtenus a permis d'exalter leur réactivité vis-à-vis des réactifs électrophiles.
Nous avons ainsi montré le caractère fortement nucléophile de l'oxygène du CO triplement ponté dans $[Fe_3(CO)_{10}\ \mu_3CCH_3]$ $[P(C_6H_4)_4]$ par la mise en évidence de l'intermédiaire $Fe_3(CO)_9(\mu\ CCH_3)\ (\mu COH)$ et l'isolement du complexe $Fe_3(CO)_9$ $(\mu_3\text{-}CCH_3)\ (\mu_3 - COC_2H_5)$. De plus, l'utilisation du carbocation $[C(C_6H_5)_3]^+$ nous a permis d'observer la transformation de $[Fe_3(CO)_{10}\ \mu_3\ CCH_3]^-$ en complexe neutre $Fe_3(CO)_{10}\ (\mu_3CCH_2)$ par abstraction de l'ion H^-
Enfin l'étude de l'action de l'hydrogène moléculaire sur les nouveaux complexes isolés nous a conduit à deux observations originales :

- à partir de $[Fe_3(CO)_9\ (\mu_3\text{-}COC_2H_5]^-$ on observe la formation d'éthane et de propanal dans des proportions sensiblement voisines. Ceci suggère la présence d'un équilibre entre la forme acyl et une forme alkyl dans les conditions utilisées pour l'hydrogénation ;
- à partir de $Fe_3(CO)_9(\mu_3 - CCH_3)\ (\mu_3\text{-}COC_2H_5)$ on a mis en évidence la formation majoritaire de $CH_3CH_2CH_2OC_2H_5$ résultant du couplage et de l'hydrogénation des deux ligands alkylidynes.

ANNEXE

METHODES D'ANALYSE ET SPECTROSCOPIE

I - METHODES D'ANALYSE

I.1. Analyse pondérale

Les analyses pondérales des composés préparés ont été effectuées par le service central de Microanalyse du CNRS et au laboratoire par Mlle Magna. Les résultats obtenus sont entachés d'une erreur absolue d'environ 0,2 %.

I.2. Analyse par chromatographie

* Analyse des produits organiques

L'analyse des produits organiques contenus dans :

- les mélanges réactionnels a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil INTERSMAT IGC 16 à détection par ionisation de flamme. Les injections chromatographiques sont de 0,03 à 0,04 µl et chaque pic est identifé par comparaison des temps de rétention avec l'échantillon authentique. L'analyse des mélanges d'hydrocarbures a été faite sur colonne SE 10 % sur chromosorb PAW et des mélanges d'aldéhydes et d'alcools sur colonne carbowas.
- la phase gazeuse a été effectuée avec un appareilt INTERSMAT IGC 120 ML équipé d'une colonne de silice. Le gaz vecteur utilisé est soit l'hydrogène, soit le monoxyde de carbone.

L'analyse quantitative par mesure de la surface des pics du chromatogramme est effectuée à l'aide d'un intégrateur. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse a été effectuée au laboratoire de Pharmacologie et Toxicologie Fondamentales.

II - METHODES SPECTROSCOPIQUES

II.1. Spectrographie infrarouge

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectrographe PERKIN-ELMER 225 à double faisceau. Ils ont été obtenus à partir de solutions de faible concentration des complexes dans l'hexadécane ou le dichlorométhane entre lamelles de fluorine, sous une épaisseur de 1 mm. Ils ont été aussi obtenus à partir du solide dispersé dans le bromure de cesium.

Dans la région 2150-1650 cm^{-1}, les spectres ont été étalonnés à partir des bandes d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique. La précision du relevé des fréquences est dans ces conditions supérieure à 1 cm^{-1} lorsque les bandes d'absorption sont suffisamment fines.

II.2. Spectrographie de résonance magnétique nucléaire

II.2.1. Résonance du noyau ^{1}H

Les spectres de résonance magnétique du noyau ^{1}H ont été enregistrés sur un spectrographe PERKIN ELMER R12 à température ambiante et sur le BRUKER WH90 fonctionnant en transformée de Fourier à une fréquence de 90 MHz pour le proton. Dans tous les cas les solutions sont préparées et introduites dans le tube échantillon sous atmosphère inerte (N_2) à l'aide d'un tube de Schlenk modifié. La plupart des produits ont été examinés aux plus fortes concentrations possibles dans les solvants deutérés : Acétone, Dichlorométhane, Benzène ou Toluène. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport

au tétraméthylsilane (TMS) utilisé en référence interne et exprimés dans l'échelle δ avec une précision de l'ordre de 0,01 ppm. Les constantes de couplages exprimées en Hertz sont déterminées à 0,1 Hz près.

II.2.2. Résonance du noyau ^{13}C

Les spectres de résonance magnétique du noyau ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER WH 90 ou 250 avec ou sans découplage des protons. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplages exprimées en Hertz sont déterminées à $\pm$ 0,1 Hz.

CEU AGET-UNEF

PAGE DE CORRECTIONS

page de résumé	HCCH
page 71	$H_2Os_3(CO)_9CCHC_6H_5$
page 74	$Fe(CO)_4$
page 75	μ_3
page 97	$Fe(CO)_4$
page 24	groupement